Phys. Lab,

Physikalische Zeitschrift

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.20, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den

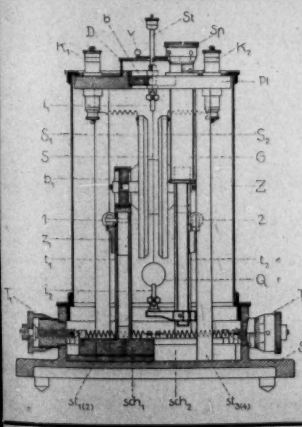
Verlag von **S. Hirzel** in Leipzig, Königstraße 2.

No. 5. Leipzig, 1. März 1924. 25. Jahrgang.

No. 657. Printed in Germany.

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Spindler & Hoyer G.m. b. H.
Göttingen 3.

Apparate für luftelektrische und radioaktive Messungen. — Erdbebenregistrierapparate. — Normalbatterien, Kondensatoren, Mikrowage. — Quarzfadenelektroskop nach Wiechert (siehe Abbildung).

Carl Schleicher & Schüll
Düren, Rheinland

Schutz-Marke Skizzir- Profil- Papier.

empfehlen

Millimeter-Zeichen- u. Pause-Papiere in Rollen, Bogen u. Blocks in unübertroffener Herstellung.
Koordinaten, Logarithmen-, Sinus- u. Windrosenpapiere.
Blätter für Registrierapparate aller Art.
Allerbeste: Zeichen-, Pause-, durchsichtige Entwurf-Papiere, Pauseleinwand.

Muster auf Anfrage kostenlos.

Einbanddecken zur Physikalischen Zeitschrift 1923 sind vorrätig und können zum Preise von G.-M. 5.— durch jede Buchhandlung oder vom Verlag S. Hirzel in Leipzig, Königstr. 2 bezogen werden.

Neuste Konstruktion!

Kugelepiskop. D.R.P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch
Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 5. 1. März 1924. Redaktionsschluß für No. 7 am 10. März 1924. 25. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

P. Debye, Osmotische Zustandsgleichung und Aktivität verdünnter starker Elektrolyte. S. 97.

M. Lewitsky, Ein Versuch von den kurzen elektrischen zu den langen Wärmewellen überzugehen. S. 107.

Th. Wulf, Zu dem Lutzschen Saitenelektrometer neuer Form. S. 109.

R. Fürth, Über spontane Schwankungen in der Physik. S. 111.

Fr. Kaftan, Eine Elektrodynamik der Vorgänge in der Atmosphäre. S. 114.

K. Teucke, Über die Strahlung von Oxyden, hervorgerufen durch intensive Kathodenstrahlen. S. 115.

Besprechungen:

P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. S. 120.

I. Koppel, Die Metalle und ihre Verbindungen. S. 120.

Personalien. S. 120.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Osmotische Zustandsgleichung und Aktivität verdünnter starker Elektrolyte.

Von P. Debye.

§ 1. Ziele und Einschränkungen.

Die vor einiger Zeit veröffentlichte Theorie[1]) starker Elektrolyte ist in einer Weise dargestellt, welche, wie ich inzwischen feststellen konnte, erheblich vereinfacht werden kann. Die neue Darstellung, über die ich im folgenden berichten möchte, ist überdies anschaulicher als die alte. Ich glaube daher, daß es gerechtfertigt ist, die Sache noch einmal zu beleuchten. Außerdem habe ich inzwischen eine Reihe von Regeln über die Aktivität starker Elektrolyte kennen gelernt, zu denen G. N. Lewis auf rein experimentellem Wege gekommen ist. Ich benutze sehr gerne die Gelegenheit, um die besondere Bedeutung dieser schönen Untersuchungen zu betonen, um so mehr als die Sätze von Lewis durch die vorgeschlagene Theorie eine sehr einfache Deutung erfahren[2]).

Ich gehe aus von dem Gesetze des osmotischen Druckes, die osmotische Zustandsgleichung, und mache die Annahme, daß dieses Gesetz uns vollständig bekannt sei für den Grenzfall verschwindender Molekularkräfte. Genau wird der Grenzfall definiert durch den bekannten Ansatz für das thermodynamische Potential verdünnter Lösungen. Eine Lösung, welche sich bei beliebiger Konzentration diesem Ansatze entsprechend verhalten würde, wollen wir eine ideale Lösung nennen. Sie bildet eine vollkommene Analogie zum idealen Gase. Das auf eine solche Lösung passende osmotische Gesetz soll die ideale osmotische Zustandsgleichung genannt werden. Im übrigen ist es für viele Anwendungen genügend, diese ideale Zustandsgleichung nur für verdünnte Lösungen zu spezialisieren. Sie fällt dann zusammen mit dem van't Hoffschen Ansatz

$$\overline{P} = nkT,$$

wobei, sowohl hier wie im folgenden, $\overline{P}$ der ideale osmotische Druck bedeuten soll, während n die in cm^3 enthaltene Zahl der gelösten Einzelteilchen, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur ist[1]).

Das Verhalten der Elektrolyte wird um so eigenartiger, je größer sich der nach den klassischen Methoden berechnete Dissoziationsgrund ergibt und je höher die Wertigkeit der Ionen ist. Es ist demnach angezeigt, als erste Molekularwirkung die reine Coulombsche zwischen den Ionen in Betracht zu ziehen. Von dieser soll im folgenden allein die Rede sein. Es ist klar, daß wir so vorgehend nur einen ersten Schritt über die klassischen Gesetze hinaus vordringen können. Mathematisch drückt sich das darin aus, daß von den Zusatzgliedern, welche das osmotische Gesetz verlangt, nur das erste mit der niedrigsten Potenz der Konzentration einwandfrei berücksichtigt wird. In der früheren Arbeit wurde einerseits versucht (mit gewisser Annäherung) weiter zu kommen durch Berücksichtigung der Ionengröße, d. h. durch Einführung von Kräften, welche der Annäherung der Ionen entgegenwirken. Andererseits wurde angedeutet, wie auch so nicht alles geliefert wird,

1) P. Debye, De moderne ontwikkeling van de elektrolyt-theorie, Handelingen van het 19e Natuur- en Geneeskundig-Congres, gehouden April 1923; P. Debye u. E. Hückel, diese Zeitschrift **24**, 185 u. 305, 1923.

2) Vgl. hierzu § 6.

1) Diese Darstellung deckt sich mit der Auffassung von J. J. van Laar: Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, Braunschweig 1906.

was wünschbar ist und in welchem Sinne man die Erweiterung wird vorzunehmen haben. In dieser Notiz möchte ich mich streng auf den ersten Schritt beschränken. Der Gewinn besteht darin, daß die einzelnen Teile der Überlegung klarer hervortreten; als Nachteil muß man in Kauf nehmen, daß die anzugebenden Gesetze nur Grenzgesetze für große Verdünnungen sind. In einer folgenden Notiz hoffe ich dann den Einfluß der weiteren Molekularkräfte genauer zu diskutieren, als das in der ersten Veröffentlichung geschehen ist.

§ 2. Methode.

Vorgelegt sei eine Lösung vom Volumen V, bestehend aus N_0 Molekülen Lösungsmittel, in der

$$N_1,\ N_2 \cdots N_i \cdots N_s$$

Einzelteilchen (Atome, Ionen oder Moleküle) von den Sorten

$$1,\ 2,\ \cdots\ i\ \cdots\ s$$

aufgelöst sind. Für diese Lösung soll die osmotische Zustandsgleichung bestimmt werden unter der Annahme, daß die verschiedenen Einzelteilchen die Ladungen

$$e_1,\ e_2 \cdots e_i \cdots e_s$$

tragen, welche übrigens teilweise Null sein können.

Um das osmotische Gesetz zu bestimmen, gehen wir aus von einer sehr stark verdünnten Lösung, welche ebenfalls die $N_1 \cdots N_s$ Einzelteilchen, aber sehr viel mehr Lösungsmittel enthält. Von dieser äußerst verdünnten Lösung aus soll die vorgegebene hergestellt werden auf zwei verschiedenen Wegen, die aber beide isotherm geführt werden sollen. Nach den Grundgesetzen der Thermodynamik hat man dann in beiden Fällen dieselbe Arbeit zu leisten.

Der erste Weg bestehe in einer isothermen Verschiebung eines halbdurchlässigen Stempels, welcher das Lösungsmittel wohl, die gelösten Substanzen nicht durchläßt. In jedem Augenblicke des Prozesses greift an den Stempel der (gesuchte) osmotische Druck P an, die Arbeit bei der Volumänderung dV ist $-PdV$. Die gesamte Arbeit A wird also

$$A = -\int_{\Omega}^{V} P\,dV,$$

wenn Ω das Ausgangsvolumen bedeutet.

Der zweite Prozeß möge folgendermaßen verlaufen. Zunächst werden in der äußerst verdünnten Lösung die Ladungen e_i der Einzelteilchen unendlich langsam entfernt[1]). Nachdem das geschehen, wird das nun nach den Voraussetzungen des § 1 zu einer idealen Lösung gewordene System mittels eines halbdurchlässigen Stempels auf die vorgeschriebene Konzentration gebracht. Schließlich lassen wir in letzterem die Ladungen e_i wieder unendlich langsam entstehen. Die gesamte Arbeit, welche bei diesem Prozesse im ganzen zu leisten ist, setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Zunächst erfordert die (isotherme) Kompression die Arbeit

$$\bar{A} = -\int_{\Omega}^{V} \bar{P}\,dV,$$

wenn mit $\bar{P}$ der ideale osmotische Druck im Sinne von § 1 bezeichnet wird. Zweitens aber erfordert die Entfernung und Wiedereinführung der Ladungen eine elektrische Arbeit, welche mit W bezeichnet werden soll, so daß die Gesamtarbeit

$$\bar{A} + W$$

ist.

Die Thermodynamik verlangt dann, daß

$$A = \bar{A} + W. \qquad (1)$$

Aus (1) folgt die gesuchte Zustandsgleichung durch eine einfache Zusatzüberlegung. Man kann nämlich die beiden Prozesse wiederholen mit der Abänderung, daß nunmehr nicht bis zum Volumen, sondern nur bis $V + dV$ komprimiert wird und für diesen zweiten Prozeß die (1) entsprechende thermodynamische Bedingung formulieren. Die Subtraktion der beiden Gleichungen liefert dann sofort den gesuchten osmotischen Druck. Mathematisch läuft das darauf hinaus, daß (1) nach V differenziert wird. Tut man das, so folgt, wegen der Bedeutung von A und $\bar{A}$:

$$P = \bar{P} - \frac{\partial W}{\partial V}. \qquad (2)$$

Die Beziehung (1) zeigt ohne weiteres, daß der wirkliche osmotische Druck P kleiner ist als der ideale, falls man bei der Ausführung des Entladungs- und Ladungsprozesses Arbeit gewinnt, wie es tatsächlich bei kleinen Konzentrationen der Fall ist. Das Umgekehrte kann bei großen Konzentrationen beobachtet werden. Im übrigen steht die nach (1) aufzuwendende Gesamtarbeit im unmittelbaren Zusammenhange mit der freien Energie der Lösung. In § 5 werden wir diese letztere Beziehung zu verwerten haben.

1) Physikalisch ist ein solcher Prozeß gar nicht möglich, weil man ja zum mindesten zur Zeit kein Mittel hat, die Elementarladung zu unterteilen. Trotzdem steht seiner Verwendung ebensowenig im Wege wie die Benutzung einer praktisch noch nicht realisierten halbdurchlässigen Wand.

§ 3. Die osmotische Zustandsgleichung.

Die elektrische Arbeit W, welche es in erster Linie zu berechnen gilt, setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Den ersten Teil bildet die Arbeit, nötig um die Ladung der Einzelteilchen in unendlich verdünnter Lösung zu entfernen; der zweite Teil wird gebildet von der Arbeit, welche erforderlich ist, um die Ladung in der Lösung von vorgegebener Konzentration wieder entstehen zu lassen. Den Entladungs- und Ladungsprozeß denken wir uns so ausgeführt, daß in einer beliebigen Phase jener Prozesse die Ladungen gleich dem Produkte λe_i gesetzt werden können. Zuerst nimmt dann die Zeitfunktion λ langsam ab von 1 bis 0, um nachher wieder von 0 bis 1 zu steigen. Wird eine Kugel vom Radius a bis auf die Gesamtladung e in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante D geladen, so braucht man dazu die Arbeitsleistung

$$\frac{e^2}{2Da}.$$

Durch einen Ausdruck dieser Art, aber mit umgekehrten Vorzeichen wird also für ein Einzelteilchen in unendlich verdünnter Lösung der auf dieses Teilchen bezügliche Arbeitsbetrag dargestellt, falls die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels gleich D gesetzt wird. Läßt man im zweiten Teil des Prozesses die Ladung wieder entstehen, so hat die Lösung inzwischen ihre endgültige Konzentration angenommen. Die Umgebung des Teilchens hat sich also in dielektrischer Hinsicht geändert und man wird jetzt eine entsprechende Arbeit

$$\frac{e^2}{2D'a}$$

aufzuwenden haben, um die Ladung vorzunehmen. Beschränkt man sich auf verdünnte Lösungen, wie das hier durchweg geschieht, so kann D' bis auf Glieder erster Ordnung in der Konzentration D gleich gesetzt werden. Da wir nun aber weiterhin feststellen werden, daß die durch die gegenseitigen Coulombschen Kräfte veranlaßte Arbeit der zweiten Wurzel aus den Konzentrationen proportional gesetzt werden muß, so ist die Differenz zwischen D' und D ein Glied höherer Ordnung in bezug auf das letztgenannte Hauptglied des Arbeitsbetrages. Für die Grenzgesetze wird demnach $-\frac{e^2}{2Da}$ durch $+\frac{e^2}{2D'a}$ aufgehoben. Die Differenz dieser Arbeiten wird uns daher erst in der beabsichtigten Fortsetzung dieser Notiz zu beschäftigen haben. Es soll dort insbesondere zu begründen versucht werden, daß jene Differenz die Ursache bildet für die Vergrößerung der Aktivitätskoeffizienten über den Wert 1 hinaus, wie das in konzentrierten Lösungen beobachtet werden kann.

Um nun den von den Coulombschen Kräften herrührenden Arbeitsbetrag zu berechnen, entnehmen wir der früheren Darstellung das folgende Resultat. Wird ein Teilchen (mit dem Index i) herausgegriffen, so erzeugen alle anderen Teilchen am Orte dieses einen ein Potential ψ_i vom Betrage

$$\psi_i = -\frac{e_i \varkappa}{D}, \tag{3}$$

wobei $\varkappa$ die reziproke „Dicke der Ionenatmosphäre" bedeutet. Für die Berechnung von $\varkappa$ gilt die Beziehung

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum n_j e_j^2, \tag{4}$$

wenn D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur ist, während

$$n_1, n_2 \cdots n_j \cdots n_s$$

Einzelteilchen von den Sorten

$$1, 2 \cdots j \cdots s$$

in der Volumeinheit gelöst sind und die Ladungen jener Teilchen mit

$$e_1, e_2 \cdots e_j \cdots e_s$$

bezeichnet werden.

Man kann das Resultat so ausdrücken, daß man sagt: Das Potential, welches in einer verdünnten Lösung alle Ionen auf eines erzeugen, ist genau so groß, als ob in einem Abstande gleich der Dicke der Ionenatmosphäre ein einzelnes anderes Ion vorhanden wäre, welches die gleiche, aber entgegengesetzte Ladung hat. Sind nun während ihrer Entstehung die Ladungen bis zu den Werten

$$\lambda e_1, \lambda e_2 \cdots \lambda e_i \cdots \lambda e_s$$

gekommen, so hat nach (3) und (4) das Potential den Wert

$$\lambda^2 \psi_i$$

erreicht. Die Vermehrung der herausgegriffenen Ladung beträgt während eines Zeitelementes

$$d(\lambda e_i) = e_i d\lambda,$$

also hat man während dieses Zeitelementes an einem Teilchen der Sorte i die Arbeit

$$e_i \psi_i \lambda^2 d\lambda$$

zu leisten. In der Tat ist ja die Arbeit gleich dem momentanen Potential $\lambda^2 \psi_i$ multipliziert mit der Ladungsänderung $e_i d\lambda$. Die gesamte gesuchte elektrische Arbeit folgt durch Integration über λ von 0 bis 1 und Summierung über alle in der Flüssigkeit enthaltenen Teilchen. So findet man

$$W = \sum N_i \frac{e_i \psi_i}{3} \tag{5}$$

oder nach (3)

$$W = -\sum N_i e_i^2 \frac{\varkappa}{3D}. \qquad (5')$$

Um nun zum osmotischen Druck P zu kommen, muß nach (2) die Arbeit W nach dem Volumen V differenziert werden, welches in $\varkappa$ implizite enthalten ist nach (4), da die Teilchenzahlen n_j sich auf die Volumeneinheit beziehen, d. h. da

$$n_j = \frac{N_j}{V}$$

gesetzt ist. Mit Rücksicht hierauf folgt aus (4)

$$\frac{\partial \varkappa}{\partial V} = -\frac{\varkappa}{2V}$$

und somit aus (5')

$$\frac{\partial W}{\partial V} = \sum n_j e_i^2 \frac{\varkappa}{6D}.$$

Für den osmotischen Druck erhält man also nach (2)

$$P = \overline{P} - \sum n_i e_i^2 \frac{\varkappa}{6D}. \qquad (6)$$

Das stimmt überein mit unseren früheren Angaben. Auch ist es ein Leichtes, die früher unter Berücksichtigung der endlichen Ionenabmessungen abgeleiteten Resultate auf dem obigen Wege ebenfalls zu verifizieren.

§ 4. Die osmotischen Koeffizienten.

Es sei nunmehr angenommen, daß der osmotische Druck der idealen Lösung durch den van't Hoffschen Ausdruck dargestellt wird, so daß

$$\overline{P} = \sum n_i k T.$$

Aus (6) folgt dann für die wirkliche Lösung

$$P = \sum \left(1 - e_i^2 \frac{\varkappa}{6DkT}\right) n_i k T, \qquad (7)$$

d. h. man findet den osmotischen Druck, indem man nicht mit den wirklichen, sondern mit fiktiven (Volum-)Konzentrationen rechnet, welche aus der wirklichen hervorgehen durch Multiplikation mit Faktoren

$$g_i = 1 - e_i^2 \frac{\varkappa}{6DkT}. \qquad (8)$$

Diese Faktoren, welche (soweit die obigen Rechnungen Gültigkeit haben) nur für Ionen (mit endlicher Ladung) von 1 verschieden sind, kann man nach dem Vorgange von Bjerrum die „osmotischen Ionenkoeffizienten" nennen[1]).

Bjerrum definierte ursprünglich für ein Salz, welches im ganzen in ν Ionen auseinanderfallen kann und das in unendlich verdünnter Lösung auch tut, einen auf das ganze Salz bezogenen osmotischen Koeffizienten g durch den Ansatz

$$P = g \nu n k T, \qquad (9)$$

wenn n die im cm³ gelöste Zahl der Salzmoleküle bedeutet. Zerfällt ein Molekül auch bei größeren Konzentrationen ganz in

$$\nu_1 + \nu_2 + \cdots + \nu_i + \cdots + \nu_s = \nu$$

Ionen von den Sorten $1 \cdots s$, so ist

$$\nu g = \sum \nu_i g_i. \qquad (10)$$

Praktisch wird nur g gemessen; es scheint aber nach der Deutung, welcher dieser Koeffizient nunmehr für starke Elektrolyte erfahren hat, doch berechtigt und empfehlenswert, ihn in die einzelnen Ionenkoeffizienten g_i nach (10) und (8) aufzulösen.

Da $\varkappa$ nach (4) der zweiten Wurzel aus der Konzentration proportional ist, so wird bestätigt, daß die von den Coulombschen Kräften herrührende Arbeit in verdünnten Lösungen die Hauptsache ist. Für die zahlenmäßige Diskussion darf ich auf die frühere Veröffentlichung verweisen.

§ 5. Die Aktivitätskoeffizienten.

Nach den Grundsätzen der Thermodynamik ist die bei konstanter Temperatur an einem System geleistete Arbeit gleich der Vermehrung seiner freien Energie, wobei letztere im Einklange mit der ursprünglichen Definition von Helmholtz bekanntlich eine Zustandsgröße ist, dargestellt durch[1])

$$F = U - TS.$$

Dabei ist U die Energie und S die Entropie des Systems. Die gesamte Arbeit

$$A = A + W$$

von Gleichung (1) ist dem System des ursprünglichen Volumens Ω isotherm und auf reversiblem Wege zugeführt, sie stellt also die Vermehrung dar, welche die freie Energie dieses Systems bei der durch Verschiebung des halbdurchlässigen Stempels bewirkten Konzentration der Lösung erfahren hat.

Einer idealen Lösung im Sinne von § 1 würde eine freie Energie entsprechen, deren Vermehrung durch die Arbeit $\overline{A}$ gemessen wird. Da nun bei unendlicher Verdünnung zwischen der idealen Lösung und der wirklichen Lösung kein Unterschied mehr besteht, bedeutet W der Zusatz, den man zur idealen freien Energie des Systems hinzuzufügen hat, um die freie Energie

1) Ich benutze die Bezeichnungen g_i und g an Stelle von f_0^i und f_0, um die Häufung der Indizes zu vermeiden.

1) Es soll die Helmholtzsche freie Energie und weiterhin das Gibbssche thermodynamische Potential an Stelle der früheren von Planck bevorzugten Potentiale benutzt werden, weil in jenen Größen die Arbeitsverhältnisse eine einfachere Ausdrucksweise gestatten.

des wirklichen Systems zu finden. Das ganze System besteht aus der unter dem halbdurchlässigen Stempel befindlichen Lösung und dem oberhalb stehenden abgeschiedenen reinen Lösungsmittel. Es ist aber offenbar W auch gleich der Differenz, welche zwischen der wirklichen und der idealen freien Energie der Lösung allein besteht. Wird erstere F und letztere $\bar{F}$ genannt, so ist also

$$F = \bar{F} + W.$$

Bekanntlich ist es nach Gibbs im allgemeinen bequemer, statt von der freien Energie F vom thermodynamischen Potential Z auszugehen, welches der Beobachtung unter konstantem Druck p und konstanter Temperatur T angepaßt ist und sich von F nur durch den Zusatz pV unterscheidet, so daß

$$Z = F + pV.$$

Einer bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ausgeführten Änderung (durch ein vorgesetztes Δ angedeutet) entspricht einer Änderung von Z gleich

$$\Delta Z = A + p\,\Delta V.$$

Nun ist $-p\,\Delta V$ die vom äußeren Druck p an dem System geleistete Arbeit, andererseits war

$$\Delta F = A.$$

Ist also die äußere Druckarbeit vernachlässigbar klein, so kann das, was über den Zusammenhang der wirklichen und der idealen freien Energie gesagt wurde, mit großer Annäherung auf den Zusammenhang zwischen dem wirklichen thermodynamischen Potential Z und dem idealen $\bar{Z}$ übertragen werden und man erhält

$$Z = \bar{Z} + W. \qquad (11)$$

Tatsächlich benutzen wir also F oder Z, ohne einen Unterschied zwischen diesen beiden Zustandsgrößen zu machen und dieses läuft darauf hinaus, daß die in Betracht zu ziehenden Systeme als inkompressibel betrachtet werden.

Die ideale Lösung ist in bekannter Weise definiert durch den Ansatz

$$\bar{Z} = \sum_0^s N_i(\zeta_i + kT\log c_i),$$

wobei angenommen ist, daß zu N_0 Moleküle Lösungsmittel, $N_1 \cdots N_s$ Moleküle (Atome, Ionen) zugesetzt sind. Die ζ_i sind nur Funktionen von Druck und Temperatur und enthalten die Konzentrationen nicht; die Konzentrationen c_i sind definiert durch den Ansatz

$$c_i = \frac{N_i}{\sum_0^s N_i}.$$

Die wirkliche thermodynamische Funktion Z wird somit nach (11) und (5′) für verdünnte Lösungen

$$Z = \sum_0^s N_i\left(\zeta_i + kT\log c_i - \frac{e_i^2\varkappa}{3D}\right). \qquad (12)$$

Das Bemerkenswerte am Zusatze zu $\bar{Z}$ ist die Tatsache, daß das Einzelglied nach (4) der Größe $N_i\varkappa$, d. h. der $\frac{3}{2}$-ten Potenz der Molekülzahlen proportional ist. Man versteht nun, warum ältere Versuche, welche den Ausdruck für $\bar{Z}$ als Anfang einer Reihenentwicklung ansehen, die nach ganzen Potenzen der N fortschreitet und ihn dementsprechend ergänzten, keinen Erfolg haben konnten bei der Erklärung der Eigenschaften starker Elektrolyte[1]).

Die Änderung, welche die thermodynamische Funktion erfährt bei einer unter konstantem Druck und konstanter Temperatur veranlaßten Änderung der Zahlen N_i berechnet sich nach (12) zu

$$\delta Z = \sum_{i=0}^{i=s} \delta N_i\left[\zeta_i + kT\log c_i - \frac{e_i^2\varkappa}{3D} - \right.$$
$$\left. - \sum_{i=0}^{j=s} \frac{e_j^2}{3D} N_j \frac{\partial\varkappa}{\partial N_i}\right].$$

Nach der Definition von $\varkappa$ berechnet man aber leicht, daß für verdünnte Lösungen

$$\sum_j \frac{e_j^2}{3D} N_j \frac{\partial\varkappa}{\partial N_i} = \frac{e_i^2\varkappa}{6D},$$

wenn der Index i sich auf die gelösten Teilchen bezieht, also einen der Werte $1 \cdots s$ hat. Ist dagegen $i = 0$, bezieht sich also die Variation auf das Lösungsmittel, so folgt

$$\sum_j \frac{e_j^2}{3D} N_j \frac{\partial\varkappa}{\partial N_0} = -v_0 \sum_j n_j \frac{e_j^2\varkappa}{6D},$$

wenn v_0 den Raum bedeutet, welcher ein Molekül des Lösungsmittels einnimmt. Im ganzen ist also

$$\delta Z = \delta N_0\left[\zeta_0 + kT\log c_0 + v_0 \sum_j n_j \frac{e_j^2\varkappa}{6D}\right] +$$
$$+ \sum_1^s \delta N_i\left[\zeta_i + kT\log c_i - \frac{e_i^2\varkappa}{2D}\right]. \qquad (13)$$

Die Faktoren der δN_i hat Gibbs als chemische Potentiale μ_i bezeichnet. Im Idealfalle ist

$$\mu_i = \bar{\mu}_i = \zeta_i + kT\log c_i. \qquad (14)$$

Gleichung (13) bringt also zum Ausdruck, wie die idealen chemischen Potentiale durch die

1) H. Jahn, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 490, 1901; **38**, 125, 1901; **41**, 257, 1902; **50**, 129, 1905; W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 484, 1901.

elektrostatischen Wirkungen der Ionen verändert werden. Man kann nun die Änderung, welche das chemische Potential erfährt, auch, zunächst formal, dadurch messen, daß man in (14) statt der wirklichen Konzentration c_i eine fingierte Konzentration $f_i c_i$ einführt, welche aus c_i durch Multiplikation mit einem Zahlenfaktor f_i entsteht. Dann ist

$$\mu_i = \zeta_i + kT \log f_i c_i; \qquad (14')$$

der Zahlenfaktor f_i ist nach Lewis als „Aktivitätskoeffizient der betreffenden Molekülsorte", das Produkt $f_i c_i$ als „Aktivität" zu bezeichnen. Nach (13) finden wir für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions irgendeiner Sorte i als Grenzgesetz für verdünnte Lösungen die Beziehung[1])

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon_i^2 \varkappa}{2DkT}, \qquad (15)$$

während die Aktivität des Lösungsmittels ebenfalls durch die gelösten Ionen beeinflußt erscheint und durch einen Aktivitätskoeffizienten f_0 charakterisiert wird, welcher sich aus der Beziehung ergibt

$$\log f_0 = v_0 \sum_i n_i \frac{\varepsilon_i^2 \varkappa}{6DkT}. \qquad (15')$$

Infolge der elektrostatischen Ionenwirkungen ist also, in der eben eingeführten Bezeichnungsweise, die Aktivität der Ionen vermindert, die des Lösungsmittels vermehrt.

Betrachtet man irgendeine Reaktion zwischen den gelösten Teilchen, durch gewisse der angenommenen Reaktion entsprechende Zahlen $\delta N_1 \cdots \delta N_s$ charakterisiert, so lautet bekanntlich die thermodynamische Bedingung für das Gleichgewicht

$$\delta Z = 0.$$

Wird für δZ der dem Idealfalle zugehörige Ausdruck genommen, so folgt das Massenwirkungsgesetz von Guldberg-Waage. Allgemein folgt aber, daß im Massenwirkungsgesetz an Stelle der Konzentrationen c_i die Aktivitäten $f_i c_i$ einzusetzen sind, so daß man auch mit Hilfe des verbesserten Massenwirkungsgesetzes die Aktivitätskoeffizienten definieren kann. In ähnlicher, aber nicht völlig gleicher Weise wurden in unserer ersten Notiz jene Koeffizienten definiert; wir haben damals als Aktivitätskoeffizienten die Zahlen eingeführt, durch welche die Konzentrationen zu dividieren sind, um die maßgebenden Aktivitäten zu erhalten. Ich halte es aber für besser, die obige Definition anzunehmen; wir haben dann den Vorteil der Übereinstimmung der Definition mit den früheren Arbeiten, insbesondere von Lewis.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß manchmal aus praktischen Gründen von dem Aktivitätskoeffizienten f des ganzen gelösten Salzes, statt von den einzelnen Aktivitätskoeffizienten f_i der Ionen gesprochen wird. Für ein vollkommen dissoziiertes Salz, dessen Molekül in

$$\nu = \nu_1 + \cdots + \nu_i + \cdots + \nu_s$$

Ionen zerfällt, wird jener totale Aktivitätskoeffizient definiert durch den Ansatz

$$\nu \log f = \sum \nu_i \log f_i, \qquad (16)$$

welchen auch wir übernehmen[1]). Die Definition ist analog der des osmotischen Koeffizienten in (10).

§ 6. Experimentelle Ergebnisse über die Aktivitätskoeffizienten.

G. N. Lewis hat seit 1907 die Ansicht vertreten[2]), daß die Schwierigkeiten, welche allmählich auf den verschiedensten Gebieten bei der Anwendung der klassischen Gesetze von van't Hoff und Guldberg-Waage auf die Ionentheorie von Arrhenius zutage traten, am einfachsten zu überwinden sein dürften durch einen systematischen Ausbau der thermodynamischen Grundlagen. Formal geschah dieser Ausbau durch die Einführung der Aktivitäten an Stelle der Konzentrationen, ein Verfahren, welches im nächsten Paragraphen noch relativ zu den Überlegungen dieser Notiz orientiert werden soll. Aus dem Vorhergehenden ist aber schon ersichtlich, wie durch diese Einführung in erster Linie die Gibbsschen chemischen Potentiale in eine neue weniger bestimmte und deshalb anpassungsfähigere Form gebracht werden. Da aber bekanntlich die ganzen Erscheinungen verschiedenster Art im Sinne der Thermodynamik aus jenen Potentialen ableitbar sind, so war es nun vor allem Aufgabe des Experiments geworden, die Aktivitätskoeffizienten zu bestimmen, und es war von vornherein klar, daß prinzipiell die quantitative Verfolgung jeder beliebigen Erscheinung dazu dienen konnte. Konsequent wurden bei der so in Angriff genommenen Arbeit Spekulationen über die Ursache und die molekulare Bedeutung der Aktivitätskoeffizienten vermieden. Eine Zusammenfassung der Ergeb-

1) Die Verbesserung, welche an dieser Formel anzubringen ist, falls man die Ionengröße berücksichtigt, ergibt die bemerkenswert einfache Formel

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon_i^2 \varkappa}{2DkT} \frac{1}{1+\varkappa a},$$

wie in der früheren Notiz festgestellt wurde.

1) Über den Zusammenhang der Aktivität mit den Beobachtungen über Löslichkeitsbeeinflussung habe ich kurz berichtet: Chemisch Weekblad **20**, 562, 1923. Eine demnächst erscheinende Dissertation von O. Schärer behandelt den Gegenstand ausführlicher.

2) Proc. Am. Acad. **43**, 259, 1907; Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 109, 1967; **70**, 212, 1909.

nisse[1]) vom Jahre 1921, welche ich inzwischen kennen lernte, führt an Hand eines ausgedehnten experimentellen Materials zu der Formulierung eines Satzes, den Lewis als die „Hypothese von den unabhängigen Aktivitätskoeffizienten der Ionen" bezeichnet. Er lautet[2]):

„In verdünnten Lösungen hängt der Aktivitätskoeffizient eines beliebigen Ions nur ab von der totalen Ionenstärke der Lösung".

Schon vorher wurde definiert[3]), was unter Ionenstärke (die Übersetzung für „ionic strength") verstanden werden soll. In unserer Bezeichnungsweise versteht Lewis unter Ionenstärke eine Größe proportional mit

$$\sum n_i e_i^2.$$

Er multipliziert nämlich für jede Ionensorte die Anzahl Mol Ionen dieser Sorte, welche im Liter enthalten ist, mit dem Quadrate der Wertigkeit, summiert dann diese Produkte über alle Ionensorten und dividiert durch 2. Die wirkliche Anzahl Ionen n_i im cm^3 ist der Anzahl Mol im Liter proportional, die Ladung e_i eines Ions ist $z_i\varepsilon$, falls z_i seine Wertigkeit und ε die Elektronenladung bedeutet. Die angegebene Summe ist also tatsächlich der Ionenstärke proportional.

In einer Fußnote zu seiner Hypothese erklärt Lewis noch, was unter „verdünnte Lösungen" verstanden werden soll. Er will diese Bezeichnung so aufgefaßt wissen, daß seine Aussage als Grenzgesetz gemeint ist, oder anders ausgedrückt: sie soll um so besser gelten, je verdünnter die Lösung ist und für unendliche Verdünnung absolut genau werden. Vergleichen wir nun jenen Satz mit unserem theoretischen Resultat. Nach (15) gilt als Grenzgesetz

$$\log f_i = -\frac{e_i^2 \varkappa}{2DkT},$$

während $\varkappa$ nach (4) definiert ist durch die Gleichung

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT}\sum n_i e_i^2.$$

Die Theorie führt also zu einer Formel, welche in der Tat dem Satze von Lewis entspricht.

Überdies ist noch hervorzuheben, daß Lewis und Linhart experimentell zu dem Ergebnis kamen[1]), daß der log der Aktivitätskoeffizienten eines Salzes bei kleinen Konzentrationen sich proportional einer Potenz der Konzentration ändert, welche annähernd zu $\frac{1}{2}$ bestimmt wird. Lewis hält die Potenz $\frac{1}{2}$ für richtig[2]) und in der Tat führt die Theorie zu einer Proportionalität mit $\varkappa$, d. h. aber mit der zweiten Wurzel der Konzentration.

Im Sinne unserer theoretischen Überlegungen haben wir demnach als Grund für die von Lewis experimentell aufgedeckten Beziehungen die Tatsache anzusehen, daß für die Energieverhältnisse einer Lösung die Dicke der Ionenatmosphäre maßgebend ist und diese wieder bei kleinen Konzentrationen der zweiten Wurzel aus der Ionenstärke proportional gesetzt werden darf und von den individuellen Eigenschaften der Ionen außer ihrer Wertigkeit unabhängig ist. Gestützt auf die auch für etwas höhere Konzentrationen als richtig angenommene Hypothese von den unabhängigen Aktivitätskoeffizienten und ausgehend von der supponierten Gleichheit der Aktivität von *K*- und *Cl*-Ionen gibt Lewis, l. c., S. 1147 eine Tabelle jener Koeffizienten für die einzelnen Ionen in Abhängigkeit von der Ionenstärke. Er bemerkt, daß die Zahlen aus einem lückenhaften Material folgen und demnach noch der Verbesserung bedürfen. Der Theorie nach kann die Hypothese nur in großer Verdünnung genau richtig sein und solange sie richtig ist, werden die Eigenschaften eines Ions ausschließlich durch die Wertigkeiten der in der Lösung anwesenden Ionen bestimmt. Nun findet man aber, daß zwischen den verschiedenen einwertigen Ionen noch gewisse Differenzen vorhanden sind und auch in der Tabelle von Lewis kommt das zum Ausdruck. Die Annahme, daß die Aktivität eines Ions nur von der Ionenstärke der Lösung abhängt, ist deshalb nicht mehr ganz berechtigt und die Zahlen enthalten eine Unsicherheit, welche infolge jener Annahme in die Rechnung hineingetragen wird. Man hat konsequenterweise die Grenzgesetze mit Rücksicht auf die individuellen Eigenschaften zu vervollständigen und kann die Einführung des mittleren Ionenradius in unserer früheren Notiz als erster Schritt in dieser Richtung ansehen. Trotz dieser Bedenken sei es gestattet, das Grenzgesetz (15) quantitativ zu verwerten und mit den Zahlen von Lewis zu vergleichen. Dieser Vergleich erreicht allerdings, eben wegen der oben hervorgehobenen nicht ganz berechtigten Extrapolation nicht die Schärfe, welche in der früheren Notiz bei der Besprechung von Messungen über Gefrier-

1) G. N. Lewis u. M. Randall, Journ. of the Amer. chem. Soc. **43**, 1112, 1921. Während der Drucklegung dieser Notiz wurde mir das seitdem erschienene Werk G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamics and the free Energy of Chemical Substances New York 1923 (Mc Graw-Hill Book Company) zugänglich, in dem die von Lewis und seinen Mitarbeitern befolgten Methoden sehr ausführlich erörtert werden.

2) Journ. of the Amer. chem. Soc. **43**, 1145, 1921.

3) loc. cit. S. 1140.

1) Journ. of the Amer. chem. Soc. **41**, 1951, 1919.

2) Journ. of the Amer. chem. Soc. **43**, 1121, 1921.

punktserniedrigung angestrebt werden konnte. Es sei die Anzahl Mol eines Ions der Sorte i, welche im Liter gelöst ist, gleich γ_i und die Wertigkeit z_i, dann ist

$$J = \tfrac{1}{2} \sum z_i^2 \gamma_i$$

die Größe, welche Lewis als Ionenstärke der Lösung bezeichnet. Unter Einführung von J wird nach (4)

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT} \frac{N}{1000} J,$$

wenn ε die Elektronenladung und N die Loschmidtsche Zahl ist. Nach (15) wird dann weiter

$$\left.\begin{aligned} \log f_i &= -\frac{\varepsilon^2}{2DkT} \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT} \frac{N}{1000}} \\ &\cdot z_i^2 \sqrt{J} = -B_\varepsilon z_i^2 \sqrt{J}. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Überall sonst in dieser Notiz und auch in (17) ist der log der natürliche, dementsprechend ist der Proportionalitätsfaktor B_ε genannt. In gewöhnlichen Logarithmen wollen wir schreiben

$$\log_{10} f_i = -B_{10} z_i^2 \sqrt{J}. \quad (17')$$

Die folgende Tabelle gibt die theoretischen Werte für B_ε und B_{10} nach (17) für wäßrige Lösungen unter der Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante bei der Celsiustemperatur t nach Drude berechnet werden darf aus der Formel[1])

$$D = 88{,}23 - 0{,}4044\, t + 0{,}001035\, t^2$$

und unter Einsetzung der Werte $k = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$, $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$, $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$.

Tabelle I.

t	B_ε	B_{10}
0	1,12	0,485
20	1,15	0,499
40	1,19	0,519
60	1,23	0,535
80	1,27	0,553
100	1,31	0,568

Für 20° C folgt nach (17') der Aktivitätskoeffizient für einwertige Ionen bei Lösungen von den Ionenstärken $J = 0{,}01$, bzw. $J = 0{,}1$ zu $f_i = 0{,}89$, bzw. $f_i = 0{,}70$. Die Werte der Tabelle bei Lewis schwanken für $J = 0{,}01$ zwischen $f_i = 0{,}92$ bis $f_i = 0{,}85$ und für $J = 0{,}1$ zwischen $f_i = 0{,}84$ bis $f_i = 0{,}61$. Bei derselben Temperatur folgt für zweiwertige Ionen in Lösungen von den Ionenstärken $J = 0.01$, bzw. $J = 0{,}1$ wieder nach (17') $f_i = 0{,}63$, bzw. $f_i = 0{,}23$. In der Tabelle bei Lewis sind die verschiedenen zweiwertigen Metallionen zusammengefaßt zu einer Gruppe, Für diese Gruppe werden bei den obigen Ionenstärken $J = 0{,}01$, bzw. $J = 0{,}1$ angegeben: $f_i = 0{,}60$, bzw. $f_i = 0{,}34$, während für das SO_4-Ion angegeben werden $f_i = 0{,}56$ bzw. $f_i = 0{,}26$.

Die Formeln (17) und (17') enthalten keine einzige frei verfügbare Konstante. Daher, und mit Rücksicht auf die oben besprochenen Bedenken darf die Übereinstimmung zwischen der Theorie und den aus einer langjährigen Praxis ohne Kenntnis einer Theorie gewonnenen Werten von Lewis als genügend angesehen werden.

§ 7. Allgemeines zur Aktivität.

Zum Schlusse möchte ich die früheren Überlegungen in das System der allgemeinen Thermodynamik einordnen mit der Absicht, die Übersicht dadurch zu erleichtern für diejenigen, welche der vorliegenden Fragestellung bis jetzt ferner gestanden haben.

Es ist eine selbstverständliche Bemerkung, daß man allgemein den Ausdruck für das thermodynamische Potential einer idealen Lösung

$$\overline{Z} = \sum N_i (\zeta_i + kT \log c_i) \quad (18)$$

dadurch den wirklichen Verhältnissen wird anpassen können, daß man einen Zusatz etwa von der Form

$$W = \sum N_i w_i \quad (19)$$

hinzufügt, in welchem die Funktionen w_i sowohl von Druck und Temperatur, wie auch von den Konzentrationen abhängen werden. Im speziellen Falle der vorhergehenden Paragraphen, war W die elektrische Arbeit, welche durch besondere molekulartheoretische Betrachtungen bestimmt wurde. Schreibt man nun den Zusatz W in der Form

$$W = \sum N_i kT \log h_i, \quad (19')$$

so daß also

$$h_i = e^{\frac{w_i}{kT}},$$

so wird das Potential der wirklichen Lösung

$$\overline{Z} = Z + W = \sum N_i (\zeta_i + kT \log h_i c_i) \quad (20)$$

und man kann das zusammenfassen in der Aussage:

Das Potential der wirklichen Lösung erhält man, indem man nicht mit den realen Konzentrationen c_i, sondern mit fiktiven Konzentrationen $h_i c_i$ rechnet, die aus den realen hervorgehen durch Multiplikation mit gewissen Faktoren h_i. Sind diese Faktoren h_i bekannt, dann können alle Eigenschaften der Lösung mit Hilfe derselben nach thermodynamischen Methoden abgeleitet werden. Die Arbeiten von Lewis, über die im vorhergehenden Teile berichtet wurde, setzten sich den Zweck, über die Faktoren h_i auf experimentellem Wege Aufschluß

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **59**, 61, 1896.

zu erlangen; unsere Überlegungen verfolgten das gleiche Ziel auf theoretischem Wege. Die Angaben und Überlegungen der Literatur sind allerdings nicht in der obigen Ausdrucksweise abgefaßt. Sie bedienen sich der Aktivitäten und der Aktivitätskoeffizienten. Diese aber sind aus den h_i durch einen Differentiationsprozeß ableitbar, ich möchte mir daher erlauben, die h_i Aktivitätspotentiale zu nennen.

Fragt man nach der Änderung, welche das thermodynamische Potential erfährt bei einer willkürlichen (unter konstantem Druck und Temperatur) ausgeführten Variation der Molekülzahlen N_i, so findet man

$$\delta Z = \sum_i \delta N_i \left[\zeta_i + kT \log c_i + \right. \cdot \\ \left. + kT \log h_i + kT \sum_j N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_i} \right], \quad (21)$$

da die Aktivitätspotentiale allgemein von allen Konzentrationen abhängen werden. Auch diesen Ausdruck kann man wieder auf eine Form bringen, welche (20) entspricht, indem man setzt

$$\delta Z = \sum_i \delta N_i [\zeta_i + kT \log f_i c_i], \quad (22)$$

wobei dann die neuen Koeffizienten f_i mit den Aktivitätspotentialen zusammenhängen müssen mittels der Beziehung

$$\log f_i = \log h_i + \sum_j N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_i}. \quad (22')$$

Bekanntlich nennt man die Faktoren der δN_i in (22) nach dem Vorgange von Gibbs die chemischen Potentiale der betreffenden Bestandteile. In einer idealen Lösung wäre das chemische Potential $\bar{\mu}_i$ des $i$ten Bestandteiles dargestellt durch

$$\bar{\mu}_i = \zeta_i + kT \log c_i;$$

der neue Ansatz unterscheidet sich von diesem dadurch, daß wieder an Stelle der wirklichen Konzentration c_i die fiktive $f_i c_i$ zu setzen ist, so daß

$$\mu_i = \zeta_i + kT \log f_i c_i.$$

Die so eingeführten Koeffizienten f_i nennt man Aktivitätskoeffizienten; die Art und Weise, wie sie aus den Aktivitätspotentialen folgen, wird durch (22′) dargestellt.

Eine als möglich angesehene Reaktion wird durch bestimmte relative Werte δN_i gekennzeichnet; das entsprechende Gleichgewicht folgt aus der Bedingung $\delta Z = 0$. Hat man für Z den Idealwert $\bar{Z}$ gewählt, so stellt diese Bedingung bekanntlich das (logarithmierte) Massenwirkungsgesetz von Guldberg-Waage dar. Im allgemeinen durch (22) dargestellten Falle wird an diesem Gesetze nur insofern etwas geändert, als jetzt an Stelle von c_i die Größe $f_i c_i$ tritt. Man nennt deshalb $f_i c_i$ die Aktivität des betreffenden Bestandteiles und kann behaupten:

In idealen Lösungen ist die Aktivität mit der Konzentration identisch, tatsächlich aber unterscheiden sich Aktivität und Konzentration durch den Aktivitätskoeffizienten und das Massenwirkungsgesetz ist nur dann richtig, wenn an Stelle der Konzentrationen die Aktivitäten eingesetzt werden.

So ist ein Schema entworfen, was dem von Lewis 1907 entworfenen vollkommen entspricht und man kann nun entweder experimentell oder theoretisch daran gehen, das Verständnis dafür anzubahnen, warum die durch die Aktivtiätskoeffizienten gemessenen Behinderungen oder auch Begünstigungen der Wirksamkeit vorhanden sind.

Praktisch kann man unterscheiden zwischen Prozessen, bei denen die Molekülzahlen des Lösungsmittels und solche, bei denen die Molekülzahlen der gelösten Substanz geändert werden.

Zur ersten Kategorie gehören die Erscheinungen des osmotischen Druckes, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, Dampfdruckverminderung. So wird z. B. bei der Verschiebung eines halbdurchlässigen Stempels, so daß δN_0 Moleküle Lösungsmittel durch ihn hindurchtreten, eine Arbeit $P v_0 \delta N_0$ geleistet, wenn v_0 das einem Molekül des Lösungsmittels zukommende Volumen darstellt. Die Potentialänderung, hervorgerufen, indem die Lösung δN_0 Moleküle Lösungsmittel verliert und δN_0 Moleküle reines Lösungsmittel entstehen, ist

$$\delta N_0 [\zeta_0 - (\zeta_0 + kT \log f_0 c_0)].$$

Es gilt also in bekannter Weise

$$P v_0 = -kT \log f_0 c_0 \quad (23)$$

als osmotische Zustandsgleichung, aus der die van't Hoffsche Zustandsgleichung als erste Näherung für kleine Konzentrationen folgt. Die Erscheinungen der ersten Sorte liefern somit die Möglichkeit, den Aktivitätskoeffizienten f_0 des Lösungsmittels zu bestimmen.

Zur zweiten Gruppe gehören die mit dem Massenwirkungsgesetz verknüpften Erscheinungen, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, elektromotorische Kraft usw. Für einen vollkommen dissoziierten Elektrolyten z. B., dessen Molekül zerfällt in

$$\nu = \nu_1 + \ldots + \nu_i + \ldots + \nu_s$$

Teile der Sorten $1 \ldots s$, bedingt die Vermehrung der Lösung um 1 Molekül des gelösten Salzes eine Vermehrung des Potentials um

$$\sum_{i=1}^{i=s} \nu_i (\xi_i + kT \log f_i c_i) = \sum_{i=1}^{i=s} \nu_i \bar{\mu}_i + \\ + kT \sum_{i=1}^{i=s} \nu_i \log f_i,$$

wenn $\bar{\mu}_i$ das chemische Potential für den Idealfall bedeutet.

Definiert man wie früher den Aktivitätskoeffizienten f des Salzes durch den Ansatz

$$\nu \log f = \sum \nu_i \log f_i, \qquad (24)$$

so liefern in dieser Bezeichnungsweise die Erscheinungen der zweiten Gruppe den Aktivitätskoeffizienten des Salzes.

Im Sinne dieser allgemeinen thermodynamischen Zusammenhänge ist es also überflüssig, neben den Aktivitätskoeffizienten vom Lösungsmittel und gelöster Substanz noch osmotische Koeffizienten einzuführen. Tut man das aber doch, wie Bjerrum es befürwortet und wie es für verdünnte Lösung in § 4 geschah, dann gewinnt eine insbesondere von Bjerrum[1]) ausdrücklich hervorgehobene Beziehung zwischen dem Aktivitätskoeffizienten und dem osmotischen Koeffizienten praktische Bedeutung. Sind N Moleküle eines (vollkommen dissoziierten) Salzes in N_0 Moleküle Wasser gelöst, so soll die Konzentration des Salzes gemessen werden durch

$$C = \frac{N}{N_0}.$$

Die obige osmotische Zustandsgleichung geht aber bei genügend kleinen Konzentrationen über in die Form[2])

$$\frac{P v_0}{kT} = \nu C - \log f_0.$$

Der Zusatz $-\log f_0$ mißt die von den Molekularkräften herrührende Abänderung am osmotischen Gesetz, während der osmotische Koeffizient g des Salzes nach Bjerrum durch den Ansatz

$$\frac{P v_0}{kT} = g \nu C$$

eingeführt wird. Es ist also

$$g = 1 - \frac{1}{\nu C} \log f_0. \qquad (25)$$

Nun folgen aber sowohl f_0, wie f, letzterer Koeffizient unter Benutzung seiner Definition (24), aus den Aktivitätspotentialen nach (22′). Bedenkt man, daß diese Potentiale nur von den Konzentrationen $c_1 \ldots c_i \ldots c_s$ abhängen können und schreibt für diese in erlaubter Annäherung

$$c_1 = \frac{N_1}{N_0}, \ldots c_i = \frac{N_i}{N_0}, \ldots c_s = \frac{N_s}{N_0},$$

wie das für verdünnte Lösungen genügend genau zutrifft, so ist

$$\frac{\partial}{\partial N_0} = -\frac{1}{N_0} \sum_i c_i \frac{\partial}{\partial c_i}$$

und

$$\frac{\partial}{\partial N_i} = \frac{1}{N_0} \frac{\partial}{\partial c_i}.$$

Außerdem soll vorausgesetzt werden können, wie das nach den molekulartheoretischen Betrachtungen der vorigen Paragraphen zutrifft, daß das Aktivitätspotential h_0 des Lösungsmittels den Wert 1 hat. Dann wird nach (22′)

$$\left.\begin{aligned} \log f_0 &= -\sum_i \sum_j c_i c_j \frac{\partial \log h_j}{\partial c_i} = \\ &= -C^2 \sum_i \sum_j \nu_i \nu_j \frac{\partial \log h_j}{\partial c_i}. \end{aligned}\right| \qquad (26)$$

Andrerseits ist ebenfalls nach (22′)

$$\left.\begin{aligned} \nu \log f &= \sum_i \nu_i \log f_i = \sum_i \nu_i \log h_i + \\ &+ C \sum_i \sum_j \nu_i \nu_j \frac{\partial \log h_j}{\partial c_i}. \end{aligned}\right| \qquad (26')$$

Definiert man das Aktivitätspotential h des Salzes durch den Ansatz

$$\nu \log h = \sum \nu_i \log h_i,$$

so ist weiter festzustellen, daß die Doppelsumme in (26) und (26′) aus diesem Aktivitätspotential durch Differentiation nach der Konzentration C ohne weiteres folgt. In der Tat ist

$$\frac{d}{dC} (\nu \log h) = \sum_i \nu_i \frac{\partial}{\partial c_i} (\nu \log h) = \\ = \sum_i \sum_j \nu_i \nu_j \frac{\partial \log h_j}{\partial c_i};$$

man hat also

$$\left.\begin{aligned} \log f_0 &= -C^2 \frac{d}{dC} (\nu \log h), \\ \nu \log f &= \nu \log h + C \frac{d}{dC} (\nu \log h), \end{aligned}\right| \qquad (27)$$

d. h. Beziehungen, welche sowohl den Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels, wie den Aktivitätskoeffizient des gelösten Salzes aus dem Aktivitätspotential des Salzes abzuleiten gestatten.

1) N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 325, 1918; Zeitschr. f. phys. Chem. **104**, 406, 1923.

2) Es ist $c_0 = 1 - \Sigma c_i = 1 - \nu C$ und $\log c_0$ gibt entwickelt

$$\log c_0 = \log (1 - \nu C) = -\nu C,$$

wenn durchweg die Zahl der gelösten Teilchen, als sehr klein gegenüber der Zahl der Moleküle des Lösungsmittels angenommen wird.

Eliminiert man dieses Potential, dann folgt entweder

$$\frac{d}{dC}\log f = -\frac{1}{rC}\frac{d}{dC}\log f_0, \qquad (28)$$

oder wenn f_0 nach (25) durch den osmotischen Koeffizient ersetzt wird

$$\frac{d}{dC}\log f = \frac{g-1}{C} + \frac{d}{dC}(g-1). \qquad (28')$$

Letzteres ist die von Bjerrum angegebene Beziehung. Folgt z. B. aus Beobachtungen über den osmotischen Druck, daß praktisch

$$g = 1 - aC^{1/3}$$

gesetzt werden darf, mit einer praktisch ermittelten Konstante a, so folgt aus (28')

$$\log f = -3aC^{1/3}.$$

In ähnlicher Weise hat Bjerrum aus dieser Beziehung Nutzen gezogen.

Ich möchte ausdrücklich darauf hinweisen, daß die Ausführungen dieses letzten Paragraphen keine Resultate enthalten, welche nicht schon in der Literatur des Gegenstandes zu finden wären. Ich hoffe aber, daß die systematische Zusammenfassung sich nützlich erweisen wird.

Zürich, 22. Januar 1924.

(Eingegangen 28. Januar 1924.)

Ein Versuch von den kurzen elektrischen zu den langen Wärmewellen überzugehen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von M. Lewitsky.

Das Intervall zwischen den kurzen elektrischen Wellen und den Wellen, die mit unseren bisherigen Mitteln nur als reine Wärmewellen nachweisbar sind, hat sich nach den bekannten Arbeiten von v. Baeyer und Rubens[1]) und v. Baeyer[2]) stark verkleinert. Doch fehlt bis jetzt eine Methode, von den ersten zu den zweiten oder umgekehrt unmittelbar überzugehen, d. h. durch rein elektrische Erregung die Wellen im Bereiche 10^{-2}—10^{-3} cm hervorzurufen oder umgekehrt mittels reiner Wärmequellen die Schwingungen von der Wellenordnung 10^{-1} cm zu erreichen. Ein solcher Versuch, falls er gelingen würde, hätte aber die Bedeutung die wirkliche Kontinuität der Wellenskala in diesem Bereiche festzustellen. Außerdem scheint mir dieser Zwischenraum auch für die Theorie interessant zu sein, da er einen Übergang von der rein elektrodynamischen Strahlung der Leiter zu der quantenhaften Strahlung der Moleküle enthalten muß.

In den hier beschriebenen Versuchen wurde die elektrische Erregung angewandt und die Methode der Resonanz in einem passenden Medium gewählt, um die kürzesten elektrischen Wellen als Wärmewellen nachzuweisen.

Der Erreger bestand aus einem Netz von kugelförmigen Oszillatoren, die durch die zwischen ihnen auftretenden Funken in Schwingungen versetzt wurden. Das feinste Schießschrot wurde in Salzsäure gelöst, bis die Kügelchen kleiner als 1 mm Durchmesser waren. Dann wurden sie alle unter dem Mikroskope untersucht und diejenigen von ihnen, die sich der Kugelform am meisten näherten und deren Durchmesser 0,8—0,85 mm betrug, wurden bei der Konstruktion des Erregers benutzt. Diese Kügelchen wurden mittels Kanadabalsam in die Ecken eines rechtwinkligen Netzes geklebt, das auf einer Glasplatte mit Diamant gezeichnet war und in dem die Seite jedes Quadrates 2 mm betrug. Zwischen je zwei Kügelchen in horizontaler Reihe wurde noch ein Drahtstückchen geklebt, das 0,3 mm dick und ca. 0,5 mm lang war. So bekam man ein Netz, das aus 15 Reihen Kügelchen bestand, zwischen denen die Drahtstückchen sich befanden. In jeder Reihe hatte man 25 Kügelchen. Die Spannung wurde mittels zweier Messingstreifen zugeführt, die man an zwei Enden des Netzes senkrecht zu den Reihen auf der Glasplatte befestigte.

Die Erregung geschah nach dem üblichen Schema mittels eines Induktoriums (20 cm Schlagweite) eines Funkenmikrometers, einer Kapazität von sechs Leydener Flaschen mittlerer Größe und eines Teslatransformators. Leider konnte man in einer und derselben Zeit nicht mehr als 5 Reihen der Kügelchen benutzen; die wurden von dem Funken aus dem ganzen Netze abwechselnd ausgewählt.

Eine leitende Kugel an den Enden ihres Durchmessers erregt, sendet elektrische Schwingungen aus, deren Wellenlängen von J. J. Thomson berechnet sind[1]). Die Grundschwingung und die nächsten Oberschwingungen haben die Wellenlängen, die sich in folgender Weise ausdrücken:

$$\lambda_0 = \frac{4\pi a}{\sqrt{3}}; \quad \lambda_1 = \frac{2\pi a}{1{,}8} = 0{,}48\,\lambda_0;$$

$$\lambda_2 = \frac{2\pi a}{2{,}76} = 0{,}31\,\lambda_0; \quad \lambda_3 = \frac{2\pi a}{3{,}98} = 0{,}217\,\lambda_0 \text{ usw.}$$

$2a$ = Durchmesser der Kugel.

1) H. Rubens u. O. v. Baeyer, Berl. Ber. 1911, S. 339.

2) v. Baeyer, Vortr. in Deutsch. Phys. Ges. 18. März 1910. Landoldt-Börnstein II, S. 822.

1) J. J. Thomson, Recent Researches in Electr. and Magn., S. 370. Oxford 1893.

Die Intensität der aufeinanderfolgenden Schwingungen ist dem Quadrate der Wellenlänge proportional.

In unserem Falle sind die ausgestrahlten Wellenlängen (für jeden freistehenden Oszillator): für die Kugeln:

$$\lambda_0 = 2{,}9\,\text{mm}; \quad \lambda_1 = 1{,}49\,\text{mm};$$
$$\lambda_2 = 0{,}89\,\text{mm}; \quad \lambda_3 = 0{,}62\,\text{mm};$$

für die Drahtstückchen müssen sie kleiner sein als die Wellenlängen:

$$\lambda_0 = 2\,\text{mm}; \quad \lambda_1 = 0{,}9\,\text{mm};$$
$$\lambda_2 = 0{,}60\,\text{mm}; \quad \lambda_3 = 0{,}41\,\text{mm usw.},$$

die nach den Formeln für die Kugel mit dem Radius $a = 0.25$ mm berechnet sind.

Bezeichnen wir die Energiemenge, die mit der Grundschwingung ausgesandt wird, mit E_0, so ist die Energiemenge, die alle Oberschwingungen zusammen besitzen, angenähert gleich

$$E_0\left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \ldots\right) = 0{,}66\,E_0.$$

Die Oberschwingungen senden folglich mehr als eine Hälfte der Energie, die die Grundschwingung besitzt. Infolgedessen kann man hoffen, daß die Oberschwingungen von der Ordnung der Wärmewellen insgesamt eine genügende Intensität besitzen, um mit besonders empfindlichen Mitteln sich nachweisen zu lassen.

Die Wellenlängen müßten gewiß in dem Netze vergrößert sein, doch konnte man hoffen, daß die Verhältnisse beinahe dieselben bleiben.

Für die Oberschwingungen stellte man einen Resonator auf, in dem man die thermische Wirkung der kleinsten Wellen zu entdecken versuchte.

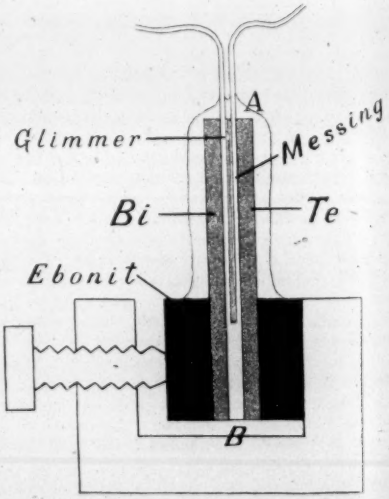
Als Resonator wurde ein Medium genommen, welches eine Suspension von Kupferteilchen in einem Dielektrikum darstellte. Die Kupferelektroden wurden in flüssigem Paraffin zerstäubt, bis die Lösung braunschwarz wurde und dann ließ man die Lösung erstarren. Die gröbsten Teilchen mußten während der Abkühlung der Lösung nach unten sinken und die oberste Schicht, welche für die weiteren Versuche benutzt wurde, müßte keine zu grobe Teilchen enthalten. In Wirklichkeit zeigte die spätere Untersuchung der oberen Schicht unter dem Mikroskope, daß die größten Teilchen den Durchmesser 0,08—0,02 mm hatten und ihre Zahl im cm^3 ca. 350 betrug. Die übrigen Teilchen waren ultramikroskopisch und bildeten die mittlere Dichte 0,008 g.

Man versuchte auch zuerst das Kupfer in Wasser und in Öl zu zerstäuben, aber bald zeigte es sich, daß die Erscheinungen der Verdampfung und der Kataphorese den erwarteten Effekt der elektrischen Schwingungen störten.

Als Resonatoren für die Oberschwingungen des Erregers müßte man die gröbsten Teilchen betrachten. Die kleineren konnten zwar auch erregt werden, doch mußten sie einen ganz kleinen Teil der Energie absorbieren. Nimmt man an, daß jedes Teilchen die Form einer Kugel hat, so berechnet sich die größte Wellenlänge seiner Eigenschwingungen im Paraffin zu 0,43 mm, d. h. man konnte hoffen, diese Teilchen durch die Oberschwingungen des beschriebenen Vibrators zu erregen.

Infolge der Resonanz müßte die Energie, welche zu den höheren Oberschwingungen gehört, in unserer kolloidalen Schicht absorbiert und in die strahlende Wärme verwandelt werden, die das Medium der Schicht erwärmen müßte. Die Grundschwingungen von der Wellenordnung 10^{-2} cm konnten die diskreten Teilchen nicht erregen, und da nur wenige Teilchen von der Größenordnung 10^{-3} cm, die meisten aber von viel kleinerer Ordnung waren, konnten sie auch nicht wesentlich zerstreut sein und mußten die Schicht fast ohne Absorption durchsetzen, wie es auch in reinem Dielektrikum geschieht. Die Leitfähigkeit der kolloidalen Lösung blieb noch ganz klein und war von der Ordnung $10^{-10}\,\Omega^{-1}$, so daß man die Joulesche Wärme nicht erwarten konnte.

Als die Wellenwirkung zeigender Apparat wurde ein sehr empfindliches Thermoelement genommen. Dieses stellte ein Paar *Bi-Te* dar und wurde in der Weise konstruiert, die man in Fig. 1 sieht. Aus *Te* und *Bi* wurden zwei



kleine Streifen, ca. 0,5 mm dick, 2—3 mm breit und 1 cm lang durch Einpressen des geschmolzenen Metalls zwischen Glasplättchen angefertigt. Dann wurden sie in eine ganz kleine Klemme eingeschraubt, wie es die Figur zeigt. Der obere Teil wurde noch mit Siegellack bedeckt.

Die Empfindlichkeit eines solchen bei den Versuchen benutzten Thermoelementes war sehr groß. Eine Temperaturdifferenz der Enden A und B ca. 6° rief im astatischen Galvanometer von der Empfindlichkeit 10^{-9} A eine Abweichung von 500 Skalenteilen hervor. Die berechnete thermoelektrische Kraft des Thermoelementes betrug beinahe 500 μV, was mit den Bestimmungen von W. Hacken[1]) übereinstimmt.

Das Thermoelement frei in der Luft vor den Vibrator gestellt (im Abstand 1—2 cm), rief nicht mehr als 1 Skalenteil Abweichung hervor. Es konnte nicht auf die Schwingungen des Vibrators ansprechen und die umgebende Luft konnte sich auch nicht durch die Vibratorschwingungen erwärmen.

Dann wurde das Thermoelement in die geschmolzene oben beschriebene Kupferlösung mit dem Ende B eingetaucht, so daß die Stelle B ungefähr 5 mm tief unter der Oberfläche lag. Die Lösung ließ man erstarren und dann wurde die oberste Schicht mit dem in ihm befindlichen Thermoelemente genommen. Die Schicht war beinahe 8 mm dick, so daß das Thermoelement von der unteren Seite (die in den Versuchen als die Vorderseite benutzt wurde) im Abstande von ungefähr 3 mm sich befand. Diese Seite wurde möglichst eben gemacht.

Die resonierende Schicht umgab man mit Watte und stellte sie dem Erreger gegenüber, so daß die Vorderseite (frei gelassen) sich im Abstande von ca. 5 mm von den Kügelchen befand. Bei der Erregung des Vibrators zeigte sich im Galvanometer eine Ablenkung von ca. 6 Skalenteilen. Dies wiederholte sich stets und war von den zufälligen Ablenkungen, die bei den Versuchen (die Versuche führte man aus um 2—5 Uhr nach Mitternacht) nicht mehr als 2 Teilstriche betrugen, deutlich zu unterscheiden.

Die Ablenkung konnte allerdings von ganz anderen Ursachen herrühren als von der kurzwelligen Eigenstrahlung der suspendierten Teilchen in der resonierenden Schicht. Das direkteste Mittel, dies zu entscheiden, müßte in einem Versuche bestehen, welcher die wellenförmige Natur der Wärmewirkung innerhalb der Schicht beweisen könnte.

Zu diesem Zwecke wurde ein Gitter genommen, und zwar ein einfaches optisches Diffraktionsgitter mit der Konstante $^1/_{100}$ cm. Dieses Gitter wurde mit dem feinsten Graphitpulver eingerieben, bis unter dem Mikroskope (bei 120facher Vergrößerung), die Furchen völlig schwarz aussahen. Die resonierende Schicht wurde aufgeschmolzen und das Gitter in die Flüssigkeit eingetaucht, bis es das Thermoelement berührte. Dann ließ man die Schicht wieder erstarren. Die Oberfläche über dem Gitter wurde möglichst eben gemacht. Das Gitter befand sich dann 2 mm tief unter der Oberfläche der Schicht, das Thermoelement dicht unter dem Glase, die Schicht unter dem Glase war noch ca. 5 mm dick. Als man jetzt wie früher den Vibrator erregte, bemerkte man einen unzweifelhaften Unterschied bei zwei Positionen der Schicht: 1. als die Furchen des eingeschmolzenen Gitters parallel den Kugelreihen des Vibrators lagen und 2. als sie senkrecht zu diesen waren. In ersterem Falle konnte man nicht mehr als 1 Teilung der Ablenkung beobachten, im zweiten Falle beobachtete man im Galvanometer eine Ablenkung von 4—5 Skalenteilen. Obwohl der hier beschriebene Effekt ziemlich schwach war, ließ er keinen Zweifel mehr, daß eine strahlende Wirkung von polarisiertem Charakter innerhalb der Schicht existierte. Die Wellenlängen dieser Strahlung müßten von der Ordnung 10^{-1} bis 10^{-2} cm sein, da sie durch die Furchenabstände frei durchgehen konnten (die Breite der Furchen war ca. $^1/_{200}$ mm). Eine nähere Bestimmung der Wellenlängen konnte leider mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht ausgeführt werden.

Die im cm³ der resonierenden Schicht entwickelte Energiemenge, die beinahe 0,04 cal betrug, ist auch mit den Versuchsbedingungen verträglich.

Taschkent, Physikalisches Institut der Universität 1923.

(Eingegangen 9. Februar 1924.)

1) W. Hacken, Ann. d. Phys. **32**, S. 291. 1910.

Zu dem Lutzschen Saitenelektrometer neuer Form.

(Antwort auf die Erwiderung des Herrn C. W. Lutz.)

Von Th. Wulf.

An dem Aufsatz von Herrn Lutz in dieser Zeitschrift (**24**, 166, 1923) hatte ich beanstandet (**24**, 299, 1923):

1. daß Herr Lutz durch Übergehen aller meiner Arbeiten aus einem Zeitraum von 8 Jahren, in welchem sich gerade die Entwicklung der modernen Fadenelektrometer hauptsächlich vollzog, das geschichtliche Bild sehr zu meinem Ungunsten entstellt habe,

2. daß Herr Lutz jetzt dazu übergehe, die von mir in eben jenen Jahren ausgebildete Methode der elastischen Fadenbefestigung durch einen gebogenen Quarzfaden in seinen Elektrometern anzuwenden, ohne irgendwie anzudeuten, daß es sich um Instrumente nach meinem Prinzip handle.

In seiner Antwort (**24**, 460, 1923) hat Herr Lutz auf den ersten Punkt nichts zu erwidern. Die Bemerkung, daß er meine Leistungen nicht absichtlich habe verschweigen wollen, darf man wohl als Zugeständnis des von mir festgestellten Tatbestandes ansehen.

Meiner zweiten Beschwerde gegenüber erhebt Herr Lutz zunächst die Gegenklage, daß ich ihm „eigentümliche Konstruktionsteile", wenn es mir gerade zweckdienlich schien, in meinen Elektrometern verwendet habe. Die Redaktion hat es mir nicht gestattet, auf alle diese Konstruktionseinzelheiten einzugehen. Als Beispiel, wie weit Herr Lutz seine Eigentumsrechte ausdehnen möchte, wenn es sich um seine Konstruktionen handelt, sei nur sein erster Vorwurf beantwortet, daß ich ihm „die mikrometrisch verschiebbaren schneidenförmigen Elektroden (1908)" entnommen habe, indem ich 1909 bei meinem Zweifadenelektrometer Schneiden eingeführt habe. Tatsächlich waren die von mir 1909 eingeführten Drähte

1. keine Elektroden, sondern beide standen in unlöslicher metallischer Verbindung mit dem Gehäuse, von außen gar nicht zugänglich,

2. waren sie nicht mikrometrisch verschiebbar[1]), sondern fest angelötet,

3. waren sie nicht schneidenförmig, sondern bestanden aus einfachen Drähten mit vollkommen kreisförmigem Querschnitt.

Von allen von Herrn Lutz selbst angeführten Kennzeichen trifft nicht eines zu.

Da Herr Lutz das Wort „schneidenförmig" durch Sperrdruck betont, also darauf das Hauptgewicht zu legen scheint, sei noch bemerkt, daß sich Elektroden aus einfachen Drähten schon in dem 1907 von Wertheim Salomonson[2]) angegebenen Instrument befanden. Wenn ich denn schon diese einfachen Drähte durchaus irgendwo entnommen haben muß, so hätte Herr Lutz doch noch zu beweisen, daß ich sie nicht dort genommen, wo sie sich befanden, sondern gerade bei ihm, wo sie sich nicht befanden.

Wir kommen damit zum „Einfadenelektrometer", das Herr Lutz mit der Behauptung einführt, daß ich später mein „Zweifadenprinzip als weniger leistungsfähig wieder verlassen habe".

Da diese Bemerkung in diesem Zusammenhang mit dieser Begründung doch wohl ein abfälliges Urteil darstellt, und geeignet ist, solche Fachgenossen, die das Instrument aus eigener Erfahrung noch nicht kennen, von der Benutzung desselben abzuhalten, so muß ich mich gegen diese Behauptung ganz entschieden verwahren. Es ist mir ganz unbekannt, wodurch Herr Lutz sich zu einer solchen Bemerkung berechtigt halten könnte. Die Zweifadenelektrometer nach Wulf mit allen auf demselben beruhenden Sonderkonstruktionen werden dauernd verlangt, geliefert und benutzt. Ich denke gar nicht daran, der Wissenschaft ein so vielfach bewährtes Instrument zu entziehen.

Später habe ich dann neben dem Zweifadenelektrometer auch ein Einfadeninstrument angegeben, von welchem Herr Lutz behauptet, daß „der Einfaden, also der wichtigste und eigentlich wirksame Teil" ihm entnommen sei.

Auch hier, glaube ich, gehen die Ansprüche des Herrn Lutz zu weit. Der Gedanke, das Blättchen des Hankelschen Elektroskops durch die feinen Fäden zu ersetzen, findet sich beispielsweise schon von der 8. Auflage an in Kohlrausch, Praktische Physik. 1896, S. 403. Nachdem daher Einthoven durch den beiderseits starr befestigten Faden so namhafte Fortschritte bei seinem Galvanometer erzielte, so ist nicht einzusehen, welche geistige Tätigkeit Herrn Lutz noch ein Eigentumsrecht an dem Faden selbst verschaffte, als er ihn dem Einthoven-Galvanometer entnahm und in ein elektrisches Feld versetzte.

Derselben Ansicht waren offenbar auch die unter den Fachgenossen hochverehrten Herren Elster und Geitel, da in der Beschreibung ihres Elektrometers mit freischwebendem Faden[1]) der Name des Herrn Lutz nicht genannt wird. Ebenso nicht bei Greinacher[2]).

Außerdem waren es vier Herren, Edelmann, Cremer, Lutz in München und Wertheim Salomonson in Amsterdam, die alle unabhängig voneinander zu gleicher Zeit den Einthoven-Faden in einem Elektrometer verwendeten. Warum soll nun gerade Herrn Lutz das Eigentumsrecht zukommen und warum hat er seine vermeintlichen Rechte nicht gleich 1907 z. B. gegen Wertheim Salomonson geltend gemacht, oder 1909 gegen Elster und Geitel?

Ich wäre aber trotzdem nicht mit einem Einfadenelektrometer an die Öffentlichkeit getreten, wenn ich nicht durch die elastische

1) Nebenbei bemerkt waren auch die Lutzschen Schneiden 1908 gar nicht mikrometrisch verschiebbar. Im Gegenteil wurde es 1908 als „wesentliche Vereinfachung und Verbilligung" bezeichnet, daß die Schneiden jetzt unbeweglich angebracht waren.

2) Physik. Zeitschr. **8**, 195, 1907.

1) Physik. Zeitschr. **10**, 664, 1909.

2) E. T. Z. 1913, S. 1485.

Fadenspannung mittels des gebogenen Quarzfadens gegen die bis dahin bestehenden Konstruktionen einen ansehnlichen Fortschritt erreicht hätte. Darin liegt die Existenzberechtigung meines Instrumentes. Durch diesen Quarzbügel ist es unterschieden von allen anderen Konstruktionen, den Lutz-Edelmannschen und Elster- und Geitelschen sowohl wie von der Greinacherschen und der (nicht existierenden) Aderschen, während der Faden allen gemeinsam ist. Durch diesen Bügel erhielt das Instrument eine Reihe sehr wesentlicher vorzüglicher Eigenschaften. Wenn Herr Lutz jetzt offensichtlich bemüht ist, diese Vorzüge zu verkleinern, so darf ich dazu bemerken, daß die Tatsache, daß Herr Lutz jetzt nach fast 20 Jahren zu meiner Konstruktion übergeht und nicht zu einer anderen, ein weit zuverlässigeres Zeichen für seine wirkliche Einschätzung meines Elektrometers ist, als seine Worte.

Daß bei solchen verwandten Instrumenten einzelne Konstruktionsteile den entsprechenden Teilen anderer Instrumente mehr oder weniger gleichen, ist selbstverständlich. (Man vergleiche z. B. die Vorrichtung zum Spannen des Fadens in dieser letzten Lutzschen Konstruktion mit derjenigen, welche sich von Anfang an in meinem Einfadenelektrometer befand.) Das kommt zum Teil schon durch die ausführenden Werkstätten. So hatte die Firma Günther & Tegetmeyer für die Elster- und Geitelschen Instrumente Gehäuse und Mikroskop meines Zweifadenelektrometers verwendet — ganz mit meiner Zustimmung — und ebenso verwandte sie für mein Einfadenelektrometer dasselbe Gehäuse, aber mit den mikrometrisch verschiebbaren Schneiden wie in dem Instrument von Elster und Geitel, worin wieder diese Herren keine Benachteiligung erblickten, da sie überzeugt waren, daß die charakteristischen Eigentümlichkeiten ihres Instrumentes nicht in diesen Konstruktionsteilen gelegen waren.

Aber nun behauptet Herr Lutz, daß er einen „entschiedenen Fortschritt" erzielt habe, indem er den Bügel stärker krümmte, weil dadurch ein Neueinsetzen von Fäden durch den Gebraucher ermöglicht werde, was meine Konstruktion nicht gestatte. Es ist gern zugegeben, daß das Einsetzen von neuen Fäden bei meinem Instrument nicht die Bedeutung hatte, wie bisher bei den Lutzschen, aus dem einfachen Grunde, weil die elastisch befestigten Fäden viel weniger leicht rissen als die starr befestigten. Wenn aber Herr Lutz nun behauptet, daß diese Auswechselbarkeit bei meiner Ausführung des elastischen Bügels nicht möglich wäre, so kann ich diese Behauptung sehr einfach widerlegen durch die Mitteilung, daß die Auswechselbarkeit der Fäden bei meinem Instrument, zwar nicht mit der Edelmannschen Vorrichtung, wohl aber mit einem anderen, mit sehr geringer Mühe angefertigten Halter, möglich ist und daß fortan solche Halter mit Reservefäden zum Selbstauswechseln in beliebiger Zahl mit den Elektrometern bezogen werden können.

Nach allem kann ich nur wiederholen: „Das Saitenelektrometer neuer Form" benutzt den bisher meinen Instrumenten allein eigenen spannbar gebogenen elastischen Quarzfadenbügel, der meinen Instrumenten die bekannten zahlreichen Vorzüge erteilt.

Wenn man die verschiedenen Typen der Fadenelektrometer charakterisieren will nach ihren wesentlichen Teilen, so sind es die verschiedenen Methoden der Fadenspannung, die das Verhalten des Fadens beim Messen bestimmen. Demnach ist und bleibt ein Elektrometer mit einem freischwebenden Faden ein Elektrometer nach Elster und Geitel und ein Instrument mit elastisch gebogenem Quarzfaden ein Elektrometer nach Wulf, auch wenn Herr Lutz es in der Edelmannschen Werkstätte mit einem runden Gehäuse versehen läßt.

Valkenburg, den 25. Februar 1924.

(Eingegangen 26. Februar 1924.)

Über spontane Schwankungen in der Physik.

(Bemerkungen zu der gleichlautenden Arbeit von K. C. Kar.)

Von R. Fürth.

In dieser Zeitschrift hat Herr K. C. Kar vor kurzem[1]) unter dem obigen Titel eine Arbeit veröffentlicht, welche sich mit der Ermittlung der Energie-, Temperatur- und Druckschwankungen in Gasen beschäftigt. Er bedient sich dabei einer zuerst von Cl. Schäfer[2]) angegebenen Methode, bei der die kanonische Gesamtheit der statistischen Mechanik benutzt wird. Es gelingt ihm auf diese Weise, einige der schon auf anderem Wege hergeleiteten, sowie auch einige neue Resultate abzuleiten.

Im folgenden möchte ich zeigen, daß in dieser Überlegung eine Anzahl von Fehlern enthalten sind, die dem Verfasser entgangen zu sein scheinen und die seine Resultate, soweit sie über das schon Bekannte hinausgehen, illusorisch machen.

1) K. C. Kar, diese Zeitschr. **24**, 429, 1923.
2) Cl. Schäfer, Einführung in die theoretische Physik. Berlin 1921.

1. Bei der Berechnung der isothermen Druckschwankungen benutzt Herr Kar den Kunstgriff, die Größe

$$J' = \int e^{-\frac{U}{\omega}} A\tau_q$$

nach v zweimal zu differentiieren, wobei ihm jedoch bei der zweiten Differentiation ein Fehler unterlaufen ist; diese muß nämlich lauten

$$\frac{\partial^2 J'}{\partial v^2} = \frac{1}{\omega^2}\int \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)^2 e^{-\frac{U}{\omega}} A\tau_q - \frac{1}{\omega}\int \frac{\partial^2 U}{\partial v^2} e^{-\frac{U}{\omega}} A\tau_q,$$

während Formel (21) von Kar nur das erste Glied auf der rechten Seite dieser Gleichung enthält.

Da nun aber das Endresultat für $(\overline{\delta_p^2})_T$ (22) bzw. (24) richtig ist[1]), kann dies nur so zustande kommen, daß $\int \frac{\partial^2 U}{\partial v^2} e^{-\frac{U}{\omega}} A\tau_q$ verschwindet oder, mit anderen Worten, der Mittelwert der Größe $\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}$ gleich null ist.

Man kann sich nun in der Tat von dem Verschwinden dieses Ausdruckes durch die folgende Überlegung überzeugen.

Wir betrachten an Stelle der oben benutzten virtuellen Gesamtheit die Zeitgesamtheit des in Frage stehenden Gasvolumens. Sowohl die Energie U als auch das Volum v sind Funktionen der s Lagekoordinaten der Moleküle $q_1 \cdots q_s$ (bei konstantem Geschwindigkeitsraum). Durch Elimination einer derselben, z. B. q_1, können wir U als Funktion von v und $q_2 \cdots q_s$ darstellen. Von den q setzen wir voraus, daß sie unregelmäßig schwanken, so daß U als Funktion von v aufgefaßt im wesentlichen den Verlauf $\overline{U}(\overline{v})$ hat, worüber sich noch kleine Schwankungen überlagern.

Gehen wir nun von einem bestimmten Wert v_0 von v aus und lassen es im nächsten Zeitelement um dv zunehmen, so ändert sich U um eine Größe dU, die als Funktion von dv angesehen, gemäß dem Obigen um einen bestimmten negativen Mittelwert schwach gestreut ist. Umgekehrt wird bei einer Volumsabnahme das zugehörige dU um den entsprechenden positiven Wert gestreut sein. $\frac{\partial U}{\partial v}$ hat also immer negatives Vorzeichen und der Mittelwert dieser Größe ist eine von Null verschiedene negative Zahl.

Wir gehen nun wieder von v_0 aus und lassen es hintereinander zweimal um denselben Betrag dv zunehmen. Dann wird beim ersten Schritt $\frac{\partial U}{\partial v}$ einen gewissen negativen Wert und beim zweiten Schritt ebenfalls einen negativen Wert haben, der aber infolge der Schwankungen dem ersten nicht genau gleich sein wird. Daher ist $\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}$ von Null verschieden und muß, wegen der Unregelmäßigkeit der Schwankungen, ebensooft positiv wie negativ ausfallen. Dasselbe gilt nun für negative dv, und da v sich von v_0 wegen der Kleinheit der Schwankungen nur wenig entfernt, muß also der Mittelwert von $\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}$ über lange Zeiten verschwinden, was zu beweisen war.

Damit ist also nachträglich die Gültigkeit des Karschen Resultates bewiesen.

2. Herr Kar bemerkt, daß im kritischen Punkt eines Gases wegen $\frac{\partial \overline{p}}{\partial v} = \frac{\partial^2 \overline{p}}{\partial v^2} = 0$ und Formel (22) $(\overline{\delta_p^2})_T$ verschwinden muß. Er sucht daher die Dispersion in einer höheren Ordnung zu bestimmen, wie dies bereits Smoluchowski früher getan hat, verwendet aber bei der Berechnung in den Formeln (33) bis (35) die Zustandsgleichung der idealen Gase. Da diese bekanntlich keinen kritischen Punkt haben und die obigen Bedingungen für diese Zustandsgleichung nirgends im Endlichen erfüllt sind, kann das Resultat sich jedenfalls nicht auf den kritischen Punkt beziehen, sondern muß allgemeine Geltung haben. Dies ist nun aber sicher nicht möglich, da ja die Schwankungen höherer Ordnung jedenfalls gegen $(\overline{\delta_p^2})_T$ verschwindend klein sein müssen, wenn nicht gerade der kritische Zustand herrscht, während im Gegensatz hierzu aus Herrn Kars Formel (36) folgen würde, daß $(\overline{\delta_p^4})_T$ größer ist als $(\overline{\delta_p^2})_T$. Für dieses Fehlresultat sind nun die folgenden Umstände verantwortlich.

3. Herr Kar definiert als $(\overline{\delta^4})_T$ den Ausdruck

$$(\overline{\delta_p^4})_T = \left(\frac{\overline{p^4} - (\overline{p})^4}{(\overline{p})^4}\right)_T,$$

was nicht recht verständlich ist, da die übliche Definition lautet

$$(\overline{\delta_p^4})_T = \left(\frac{\overline{p - \overline{p}}}{\overline{p}}\right)_T^4.$$

Führt man hier die angedeutete Potenzierung aus, so erhält man

1) Vgl. u. a. R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik. Braunschweig 1920. S. 55 ff.

$$(\overline{\delta_p^4})_T = \frac{1}{(p)^4}\left\{\overline{p^4} - 4\overline{p^3}(p) + 6\overline{p^2}(p)^2 - 4(\overline{p})^4 + (p)^4\right\}_T$$

$$= (\overline{\delta_p^4})_T - \frac{2}{(p)^3}\left(2\overline{p^3} - 3\overline{p^2}\cdot\overline{p} + (\overline{p})^3\right)_T,$$

wo der zweite Term auf der rechten Seite jedenfalls nicht verschwindet.

Derselbe Einwand gilt auch gegen Herrn Kars Definition von $(\delta\overline{U^4})_T$.

Rechnet man an Stelle von Kars falschem $(\overline{\delta_p^4})$ mit dem obigen Ausdruck, so erhält man an Stelle von Formel (36) von Kar wieder bei Beschränkung auf das erste Glied

$$(\overline{\delta_p^4})_T = \frac{3}{n^2},$$

also in der Tat einen Ausdruck, der klein ist gegenüber $(\overline{\delta_p^2})_T$; aber auch dieses Resultat kann nicht richtig sein, weil sich in seiner Ableitung noch die folgenden Fehler finden.

4. Entnimmt man der Formel (34) von Kar den Wert von $\overline{p^3}$ und setzt es in

$$(\overline{\delta_p^3})_T = \left(\frac{p - \overline{p}}{p}\right)^3_T$$

so erhält man nach leichter Rechnung

$$(\overline{\delta_p^3})_T = \frac{2}{n^2},$$

was unmöglich richtig sein kann, da nach der Definition jedenfalls alle ungeraden δ verschwinden müssen. Das rührt nun aber daher, daß bei der Ableitung der Formel für $\overline{p^3}$ bei Kar derselbe Differentiationsfehler gemacht wird, der bereits unter 1. ausgesetzt worden ist: er setzt nämlich fälschlicherweise

$$\left(\frac{\partial^3 J'}{\partial v^3}\right) = -\frac{1}{\Theta^3}\int\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)^3 e^{-\frac{U}{\Theta}}\,\Delta\tau_j.$$

In Wirklichkeit hat an Stelle dieser Formel wegen $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right) = 0$ zu treten

$$\frac{\partial^3 J'}{\partial v^3} = -\frac{1}{\Theta^3}\int\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)^3 e^{-\frac{U}{\Theta}}\,\Delta\tau_j + \frac{2}{\Theta^2}\int\frac{\partial U}{\partial v}\cdot\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\,e^{-\frac{U}{\Theta}}\,\Delta\tau_j.$$

Der zweite Term auf der rechten Seite dieser Gleichung ist nun aber von Null verschieden, und zwar ist er kleiner als Null, wie man folgendermaßen einsehen kann:

Wenn in einem Augenblick $\frac{\partial U}{\partial v} > \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)$ ist, so wird sich diese Größe im nächsten Zeitelement dem Mittelwert höchstwahrscheinlich nähern, also abnehmen, daher wird $\frac{\partial^2 U}{\partial v^2} < 0$ sein; umgekehrt muß für $\frac{\partial U}{\partial v} < \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)$ ein positives $\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}$ zu erwarten sein. Da die positiven und negativen Werte von $\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}$, wie wir schon wissen, gleich oft vorkommen, die negativen aber jedesmal mit einer größeren Zahl multipliziert erscheinen als die positiven, wird das in Frage stehende Integral negativ ausfallen müssen, wie zu beweisen war.

Das von Kar berechnete $\overline{p^3}$ ist also zu groß und daher kommt scheinbar für $(\overline{\delta_p^3})_T$ ein positiver Wert heraus anstatt Null, wie oben gezeigt wurde.

5. Da der bereits erwähnte Differentiationsfehler von Herrn Kar auch bei der Bildung von $\frac{\partial^4 J'}{\partial v^4}$ gemacht wird, ist auch sein $\overline{p^4}$ unrichtig und daher auch die oben unter 4. mitgeteilte verbesserte Formel noch fehlerhaft. Zur wirklichen Berechnung der bei den sukzessiven Differentiationen von J' auftretenden Integrale sehe ich jedoch derzeit keinen Weg, so daß die Berechnung von $(\overline{\delta_p^4})_T$ nach Kars Methode derzeit nicht durchführbar ist.

6. Analog dem Gedankengang unter 3. kann man zeigen, daß auch der Ausdruck (37) von Kar für $(\overline{\delta_T^4})_p$ unrichtig ist und durch den zu $(\overline{\delta_p^4})_T$ analogen zu ersetzen wäre. Die aus (37) abgeleitete Formel (38) ist daher ebenfalls unrichtig und muß durch die nach einfacher Rechnung folgende

$$(\overline{\delta_T^4})_p = \frac{12}{n^2 f^2}$$

ersetzt werden. Da auch diese Formel keineswegs für den kritischen Zustand, sondern ganz allgemein gelten muß, müssen wir von vornherein erwarten, daß die Schwankung der 4. Ordnung gegen die der zweiten verschwindend klein ausfällt, wie auch tatsächlich aus der obigen Formel sofort zu sehen.

Die Karsche Formel (39) für die totale kritische Temperaturschwankung ist also ebenfalls unrichtig.

7. Aus den unter 1. bis 6. entwickelten Überlegungen folgt ohne weiteres, daß auch diejenigen Resultate von Herrn Kar, die sich auf reale Gase in der Nähe des kritischen Zustandes beziehen (II. Teil seiner Arbeit) durchaus unrichtig sind, da in diesem zweiten Teil dieselben Fehler gemacht werden wie im ersten.

Prag, im Januar 1924.

(Eingegangen 23. Februar 1924.)

Eine Elektrodynamik der Vorgänge in der Atmosphäre.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Fr. Kaftan.

Es ist nicht zu leugnen, daß die dynamischen und die thermodynamischen Überlegungen nicht mehr ausreichen, um alle Witterungserscheinungen zu erklären. Ich bin der Ansicht, daß den verschiedenen luftelektrischen Erscheinungen bisher nicht die gebührende Bedeutung beigemessen ist, daß aber eine Erweiterung der Kenntnisse über die Luftelektrizität uns unzweifelhaft davon überzeugen wird, daß auch bei den Vorgängen in der Atmosphäre die Elektrizität in einer ihrer Erscheinungsformen die Grundursache für das Zustandekommen des „Wetters" ist. Diese Erkenntnis muß zur Ausbildung einer alle Vorgänge in der Atmosphäre umfassenden Elektrodynamik führen. Es wird sich ergeben, daß sowohl die regelmäßigen als auch die unregelmäßigen Luftdruckschwankungen, die Winde, die Stürme, die Bildung der Zyklonen, die Niederschläge in der Eigenart ihres Auftretens, ihrer Erscheinungsformen und Wirkungen sich durch eine Elektrodynamik zwanglos erklären lassen.

Die Hauptschwierigkeit besteht zunächst in der Beantwortung der Frage, ob die luftelektrischen Erscheinungen bis zu einem gewissen Grade kosmischen oder allein irdischen Ursprungs sind. Auf der Erde selbst wird aber sehr wahrscheinlich bei jeder aufwärtsgerichteten Luftbewegung unter der Einwirkung des normalen luftelektrischen Feldes eine Trennung der positiven und negativen Elektrizitätsträger erfolgen. Diese Trennung muß in äquatorialen Gebieten am ausgeprägtesten auftreten, so daß die als der Antipassat bezeichnete Luftströmung aus zwei übereinanderfließenden Luftströmen gebildet wird, deren einer aus vorwiegend positiven, der andere aber aus vorwiegend negativen Elektrizitätsträgern besteht. Zwischen beiden Strömen kann es zur Ausbildung einer begrenzten Diskontinuitätsfläche kommen, einer neutralen Zone, in der neutrale Gasmoleküle vorherrschen. Diese neutrale Zone ist häufig durch das Auftreten feiner Cirrenschleier kenntlich. Da es eine bekannte Tatsache ist, daß durch die Anlegung eines elektrischen Feldes Nebelbildung beseitigt werden kann, so werden diese Wolken in der neutralen Zone sich auch wieder bei erneuter starker elektrischer Aufladung durch einen entsprechend geladenen Luftstrom auflösen können. Zur Bildung der Passatwinde wird sich nur der überwiegend positiv geladene Luftstrom zur Erde herabsenken und gleichzeitig den normalen Leitungsstrom darstellen. Die durch die starke Anziehung der positiven Luftmassen an die Erde ausgelöste Striktionserscheinung wird zu der Erhöhung des Luftdruckes beitragen, wodurch die Gürtel hohen Druckes ihre Erklärung finden. Die negativen Ströme fließen nach den Polen weiter und sie sind es, die bei den sogenannten „Kälteeinbrüchen" die bekannten Störungen in unseren Luftschichten bilden. Durch das Eindringen negativer Ströme findet eine Störung des normalen Potentialgefälles statt, die Striktionswirkung, die bei normalem Potentialgefälle herrscht, läßt nach, das Barometer zeigt geringeren Luftdruck an. Dieser zunächst elektrodynamisch bedingten Änderung des Luftdruckes können sich thermische Einflüsse überlagern. Möglich wäre es, daß die Einbrüche negativer Luftströme mit kosmischen Vorgängen in Zusammenhang stehen (oder daß die negativen Ladungen von der Sonne stammen). An der Einbruchsstelle zeigen sich zunächst Cirrenschleier, die, mit zunehmender Tiefe des Eindringens, in Regenwolken übergehen. Die Bjerknessche Zyklonentheorie rückt in ein ganz anderes Licht. Es ist die Zyklone in ihrem Entstehen nicht an das Vorhandensein verschieden temperierter Luftströme gebunden, sondern zunächst an Luftströme entgegengesetzter elektrischer Ladung. Die „Polarfront" wird zu einer Neutralen-Zone. Die eingebrochenen negativen Luftmassen bilden den „warmen Sektor" und führen polare kalte Luftmassen auf ihrem Wege mit sich. Dieser ist durch die allgemeine Luftzirkulation bedingt, da die Einbrüche aus Luftmassen gebildet werden, die mit ihr nach oben meist im Zusammenhang bleiben. Elektrodynamische Überlegungen liefern für die wechselnden Vorzeichen der Niederschlagselektrizität, für die scheinbaren Gegensätze zwischen den Registrierungen in Potsdam und Simla die gewünschte Aufklärung.

Für die Gewitterbildungen, das Entstehen und die Eigenschaften der Thromben, wann sie rechts, wann sie links drehend auftreten, und viele andere Erscheinungen kommen elektrodynamische Vorgänge in Frage. Sobald genügendes Untersuchungsmaterial vorliegt, soll über die einzelnen Erscheinungen ausführlich berichtet werden.

Es wäre sehr zu wünschen, wenn die Ergebnisse der luftelektrischen Messungen in die Wetterkarten aufgenommen und die Orte gleichen Potentialgefälles durch „Isopotentialen" verbunden würden. Auch den magnetischen Observatorien drängt sich erneut die Frage auf, ob nicht dennoch aus bestimmten Störungen in der Aufzeichnung der Variometer auf einen

ersten Einbruch der negativen Luftströme geschlossen werden kann, so daß die Wetterstationen möglichst rechtzeitig von der Bildung einer neuen Zyklone unterrichtet sind, denn die in Aktion tretenden negativen Luftströme müssen sich unzweifelhaft in einer Störung ausprägen. Auch auf die Sonnensphäre wird sich eine Elektrodynamik leicht anwenden lassen und so zur Aufklärung der Vorgänge in ihr bei bestimmten Planetenkonstellationen führen.

Berlin, 18. Dezember 1923.

(Eingegangen 23. Februar 1924.)

Über die Strahlung von Oxyden, hervorgerufen durch intensive Kathodenstrahlen.

[Leipziger Dissertation (gekürzt)].

Von Karl Teucke.

Kathodenstrahlen können auf zweierlei Art Stoffe zur Emission von sichtbarem Licht anregen: Einmal durch ihre Wärmewirkung, zweitens durch ihre Fähigkeit, Phosphore, und besonders gewisse Oxyde, zum Lumineszieren zu bringen. Die letztere Erscheinung ist schon wiederholt untersucht worden, z. B. von Wiedemann u. Schmidt[1]), Goldstein[2]), Coblentz[3]), an verschiedenen Oxyden und Salzen, wobei jedoch nur sehr geringe Helligkeiten auftraten (z. B. bei Erdalkaliphosphoren in der Größenordnung 10^{-5} H.-K./cm^2). Auch das in lichttechnischer Hinsicht wichtigste Oxyd, das Auergemisch, wurde zum Zweck der Untersuchung seiner Strahlungseigenschaften bei verschiedenen Erregungsarten Kathodenstrahlen ausgesetzt, und zwar von John[4]). Es wurde dabei jedoch nur ein äußerst schwaches, bläuliches Licht erzielt, welches nicht einmal für irgendwelche Strahlungsmessungen geeignet war. — Es lag nun der Gedanke nahe, daß durch Anwendung größerer Energien es doch gelingen müßte, die in Betracht kommenden Oxyde zu größerer Lichtemission anzuregen. Dies wurde mit Erfolg erstmalig von G. Moeller (Reichspatent Nr. 258348 vom 3. April 1913) durchgeführt, und zwar durch Anwendung einer Wehneltschen Oxydkathode, der ein die Anode umgebender Auerglühstrumpf gegenübergestellt war. Die dabei anwendbaren ziemlich starken Ströme ermöglichten eine Belastung bis ca. 300 Watt, vermöge deren der Glühstrumpf hell aufleuchtete. — Ein anderer Versuch wurde, mit ebenfalls positivem Erfolg, von Rother ausgeführt, und zwar durch Anwendung von Hohlspiegelkathoden, durch welche eine sehr genaue Konzentrierung der Kathodenstrahlen auf das im Brennpunkt angebrachte Aueroxydgemisch möglich war. Da die dabei erzielte Helligkeit diejenige des gewöhnlichen Gasglühlichtes noch weit übertraf, so erschien es von Interesse, die so erregte Lichtart einer eingehenden Untersuchung zu würdigen, deren Hauptfrage (außer den rein lichttechnischen Feststellungen) war, ob dieses Licht eine reine Temperaturstrahlung darstelle oder ob es ganz bzw. teilweise als Kathodolumineszenz aufzufassen sei.

Die Herstellung der Versuchsröhre. Es wurde für diese Untersuchungen die ursprüngliche, für exakte Messungen noch ungeeignete Versuchsröhre umgebaut und eine Röhre konstruiert, die sowohl für längere Inanspruchnahme geeignet war, als auch für optische Messungen die nötige Konstanz besaß. Die Röhre bestand aus einem birnenförmigen Glaskolben von 50 cm Länge und 18 cm größter Weite, die eine sphärisch gekrümmte starke Aluminiumkathode K von 3 mm Stärke, 6,5 cm Durchmesser und 8,5 cm Krümmungsradius besaß, in deren Brennpunkt sich ein in einem Quarzrahmen aufgespanntes Stück Strumpfgewebe G der betr. Oxyde befand[1]). Durch ein Beobachtungsrohr B mit abschließender Quarzlinse L konnten die optischen Untersuchungen erfolgen.

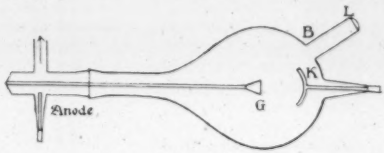


Fig. 1.

Es zeigte sich, daß bei längerer Benutzung der Röhre das Ceroxyd in der Auermasse merklich Sauerstoff abgab; es trat jedoch stets wieder frische Oxydation ein, wenn unmittelbar

1) Wiedemann u. Schmidt, „Luminiszenz". Wied. Ann. **56**, 18 u. 103, 1895.

2) Goldstein, „Die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf Salze". Wied. Ann. **54**, 371, 1894.

3) Coblentz, „Selectiv radiation from various substances". Bull. Bur. of Stand. **3**, 243. 1911.

4) John, „Lichtemissionsvermögen verschied. Substanzen". Wied. Ann. **56**, 433. 1895.

1) Die dazu benötigten Auer- und Thoriumoxydstrümpfe wurden mir von der Deutschen Gasglühlicht-A.-G. Berlin freundlichst zur Verfügung gestellt; es sei mir gestattet, dieser Firma auch an dieser Stelle meinen besten Dank dafür auszusprechen. — Außerdem gebührt mein Dank der Firma Körting & Mathiesen, Leipzig, von welcher in liebenswürdiger Weise — durch Vermittelung von Herrn Dr. Rother — zu Beginn dieser Arbeit eine größere Geldsumme dafür zur Verfügung gestellt wurde.

nach der Bestrahlung, wenn die Substanz noch heiß war, Luft in die Röhre gelassen wurde. — Die Röhre konnte bis etwa 300 Watt (75 M-A., 4000 Volt) belastet werden.

A. Die Untersuchungen über die Art der Strahlung. Zur Beantwortung der Frage nach der Strahlungsart in der benutzten Versuchsröhre wurden zwei verschiedene Untersuchungsreihen angestellt: Die erste erstreckte sich auf die Feststellung der spektralen Energieverteilung dieser Lichtquelle, und zwar im ultraroten, sichtbaren und ultravioletten Teile des Spektrums, die zweite auf die Feststellung der Beziehungen zwischen der Temperatur und der Gesamtemission.

Beiden Arten der Untersuchung wurde zum Vergleich diejenige Strahlung zugrunde gelegt, die sich ergab, wenn die gleichen Substanzen unter sonst gleichen Umständen (d. h. gleicher Gewebestruktur und gleicher Helligkeit) durch eine Gasflamme zum Leuchten gebracht wurden. Für diesen Fall ist ja das Vorliegen von Temperaturstrahlung nach verschiedenen Untersuchungen von Rubens[1]), John[2]), Nernst u. Bose[3]) als sicher anzunehmen. Untersucht wurden bei sämtlichen Einzelmessungen der Auerstrumpf und der reine Thoriumoxydstrumpf.

1. Die Feststellung der spektralen Energieverteilung: a) Im ultraroten Gebiete. Zu diesen Beobachtungen wurde ein Spektralapparat mit der von Rubens beschriebenen Hohlspiegelanordnung benutzt. Zur Dispersion diente ein Flußspatprisma, zur Messung der Strahlung eine Rubenssche Thermosäule[4]), zur Feststellung der Thermoströme ein Panzergalvanometer nach Du Bois-Rubens[5]). Untersucht wurde das Spektrum von $\lambda = 0{,}5\,\mu$ an bis $\lambda = 4{,}15\,\mu$. Noch weiter zu gehen gestattete die Absorption der an der Röhre befindlichen Quarzlinse nicht. Die gemessenen Energiewerte E, ausgedrückt durch Skalenausschläge in mm, verglichen mit denen, die bei der Erhitzung durch die Flamme erhalten wurden (Eg), sind in Tabelle I dargestellt.

Die Übereinstimmung beider Kurven muß als genügend bezeichnet werden. Die geringe Abweichung bei den kürzeren Wellenlängen ist durch die dort sehr geringe Dispersion des Prismas sowie durch eine teilweise Reduktion des Ceroxydes zu erklären. — Ebenso zeigte

1) Rubens, „Die Emission des Auerstrumpfs". Ann. d. Phys. **18**, 725, 1905.
2) John, l. c.
3) Nernst u. Bose, „Zur Theorie des Auerlichts". diese Zeitschr. I. 289, 1900.
4) Rubens, „Eine lin. Thermosäule". Zeitschr. f. Instr.-Kd. **16**, 65, 1898.
5) Du Bois-Rubens, „Panzergalvanometer". Zeitschrift f. Instr.-Kd. **20**, 65, 1900.

Tabelle I.

Die Energieverteilung im ultraroten Spektrum des Auerstrumpfs bei beiden Erregungsarten.

λ	E	Eg	λ	E	Eg
0,51	13	19	2,44	21	20
0,59	18	30	2,77	12	12
0,66	29	45	3,09	12	13
0,88	49	56	3,65	12	12
1,25	60	60	3,68	12	11
1,68	51	54	3,92	9	9
2,08	29	28	4,15	7	—

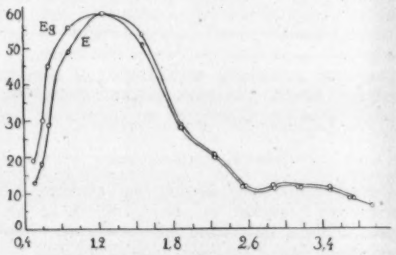


Fig. 2 zu Tab. I. Die Abszisse enthält die Wellenlängen in μ, die Ordinate die Skalenausschläge in mm.

auch das Thoriumoxyd sehr genaues Übereinstimmen der beiden entsprechenden Kurven.

b) Die spektralen Untersuchungen im sichtbaren Gebiete wurden mit dem Königschen Spektralphotometer vorgenommen und ergaben ebenfalls wieder eine gute Übereinstimmung der Kurven, die unter Benutzung beider Erregungsarten gewonnen wurden. Die folgende Tabelle zeigt, für eine Anzahl von Punkten im Wellenlängenintervall von $\lambda = 450\,\mu\mu$ bis $\lambda = 715\,\mu\mu$, die Emission bei der Erregung durch Kathodenstrahlen, dividiert durch die entsprechenden Werte der durch die Flamme verursachten Emission (unter Berücksichtigung gleicher Gesamtemission in diesem Intervall).

Tabelle II.

Das Verhältnis der sichtbaren Emission des Kathodenröhrenlichts des Auerstrumpfs zu der des Gasflammenlichtes für die sichtbaren Wellenlängen.

$\lambda(\mu\mu)$	E/Eg	$\lambda(\mu\mu)$	E/Eg
452	1,04	537	0,98
461	1,04	554	1,00
471	1,02	575	1,02
483	1,00	602	1,07
495	0,99	635	1,05
508	0,99	674	1,04
522	0,99	715	1,02

Aus den Verhältniszahlen, die nur um wenige Prozente von dem Werte „1" abweichen, geht die Übereinstimmung der sichtbaren Energie bei beiden Erregungsarten zur Genüge hervor. Eine noch bessere Übereinstimmung wies bei dieser Untersuchung der Thoriumoxydstrumpf auf.

c) Die Untersuchungen im ultravioletten Spektrum wurden photographisch angestellt. Durch Verschieben der Kassette senkrecht zur Ausbreitung des Spektrums konnten die Spektren der leuchtenden Oxyde bei beiden Erregungsarten nebeneinander aufgenommen werden. Zur Dispersion diente ein Quarzprisma; der Spalt des Kollimatorrohres war 0,15 mm breit, die Belichtungszeit betrug stets einige Minuten. Das Wellenlängenintervall ging von 240 bis 525 $\mu\mu$. Die Spektren wurden an 27 äquidistanten Punkten mittels eines Hartmannschen Mikrophotometers ausphotometriert.

Tabelle III.

Die ultraviolette Energieverteilung des Auerstrumpfes bei beiden Erregungsarten, ausgedrückt in Schwärzungszahlen des Plattenphotometers.

	1.	2.		1.	2.
$\lambda(\mu\mu)$	Kathodenröhrenlicht	Gasglühlicht	$\lambda(\mu\mu)$	Kathodenröhrenlicht	Gasglühlicht
241	5	6	329	30,5	28,5
250	5	6	340	33	31
258	7	7,5	368	42	39
268	10	10	384	45	42
280	12,5	13	400	47	46
286	13	13	423	50	50
299	16,5	15,5	450	50	49
305	19	17	482	43	44
320	27	24,5	525	37	39

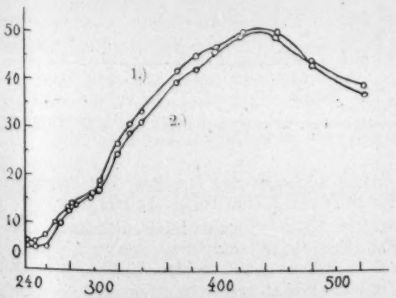


Fig. 3. Abszisse: Wellenlängen in $\mu\mu$; Ordinate: Schwärzungszahlen des Photometerkeils.

Diese Kurven, denen diejenigen des Thoriumoxydstrumpfes völlig ähnelten, zeigen die innerhalb der Meßgenauigkeit sehr weitgehende Übereinstimmung der Emission bei den verschiedenen Erregungsarten.

Die Tatsache, daß die spektrale Energieverteilung des durch die Kathodenstrahlen erregten Lichtes in allen drei untersuchten Spektralgebieten mit der bei der Erwärmung durch die Flamme erhaltenen übereinstimmt, machte die Annahme, daß die Oxyde in der Röhre sich wie reine Temperaturstrahler verhalten, sehr wahrscheinlich. — Zur Festigung dieser Behauptung wurde daher noch untersucht, ob die Abhängigkeit der emittierten Gesamtenergie von der Temperatur auch dieselbe sei wie bei dem Gasglühlicht.

2. Die Beziehungen zwischen Temperatur und Gesamtemission. Die Bestimmung der Temperatur der von den Kathodenstrahlen getroffenen Oxyde konnte aus verschiedenen Gründen nur pyrometrisch erfolgen. Da Pyrometer nur bei reinen Temperaturstrahlern richtige Werte ergeben, so mußte die Temperaturstrahlung vorläufig zur Annahme gemacht werden. Die Übereinstimmung der Ergebnisse, die bei den unter dieser Annahme erhaltenen Temperaturen ermittelt worden waren, mit den bei der Flammenstrahlung erzielten, konnte dann erst die Temperaturen als wahre bestätigen. — Die Strahlung wurde durch eine stark gekrümmte Quarzlinse auf einen Punkt der Thermosäule konzentriert; auf diese Weise wurde die Inhomogenität der über die Leuchtfläche verteilten Strahlung unwirksam gemacht. Benutzt wurde ein Wannersches Pyrometer. Nicht zu vermeidende Intensitätsschwankungen der Lampe sowie die Genauigkeitsgrenze des Pyrometers zwangen zu häufigem Wiederholen dieser Messungsreihen. Die erhaltenen Durchschnittswerte sind, für den Auerstrumpf, in Tabelle IV dargestellt.

Diese Ergebnisse, denen auch die der Thoriumoxydstrahlung vollständig entsprachen, zeigen eine genügende Übereinstimmung der Werte bei beiden Arten der Lichterregung. Dadurch werden (s. o.) die gefundenen Temperaturen als wahre bestätigt, und zugleich wird die Annahme befestigt, daß die Oxyde in der Röhre sich wie reine Temperaturstrahler verhalten.

Die Ergebnisse der spektralen Untersuchungen sowie der über die Abhängigkeit der Gesamtemission von der Temperatur geben genügende Berechtigung zu der Behauptung, daß die von den Kathodenstrahlen getroffenen Oxyde unter den vorliegenden Verhältnissen dieselbe Strahlung wie bei der Erregung durch die Flamme emittieren, also reine Temperaturstrahlung repräsentieren. — Dies bestätigt die zahlreichen Beobachtungen, die über Lumi-

Tabelle IV.

Die Abhängigkeit der Gesamtemission des Auerstrumpfes von der Temperatur bei beiden Erregungsarten.

1) Röhrenlicht		2) Flammenlicht	
T	E	T	E
1770	32	1760	28
1775	32	1790	38
1805	44	1805	40
1855	67	1834	57
1870	72	1870	75
1895	88	1885	81
1920	125	1915	105
1930	140	1925	110
1945	160		

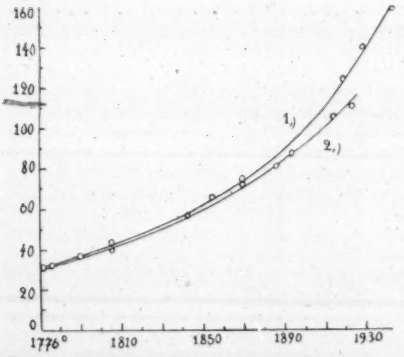


Fig. 4 zu Tab. IV. Abszisse: Absolute Temperaturen; Ordinate: Skalenausschläge in mm.

neszenz angestellt worden sind, und die sämtlich ergeben haben, daß diese bei allen lumineszierenden Körpern nur unter einer gewissen Temperaturgrenze (die nur einige 100 Grad beträgt)[1]) eintritt. In der Tat zeigten auch die Oxyde nur im ersten Augenblick der Bewerfung mit Kathodenstrahlen eine gelbgrüne Lumineszenz, die aber sofort verschwand, wenn sich die Substanz weiter erwärmte.

B. Die lichttechnischen Untersuchungen. Nachdem die spektralen Messungen gezeigt hatten, daß die vorliegende Strahlung bei Benutzung des Auerstrumpfes die gleiche energetische Ökonomie, d. h. das gleiche Verhältnis von sichtbarer Emission zu Gesamtemission besitzt wie der Auergasglühstrumpf, und somit eine wesentlich höhere energetische Ökonomie als die meisten anderen elektrischen Lichtquellen, wurden noch Untersuchungen über die technische Ökonomie, d. h. das Verhältnis von Helligkeit zur Belastung, an der Lampe angestellt. Die Helligkeitswerte zeigten sich, außer von gewissen Apparatkonstanten (z. B. davon, ob das Strumpfgewebe in zwei oder mehr Lagen aufgespannt war), hauptsächlich noch abhängig von dem Druck, der in der Röhre herrschte. Die folgende Tabelle gibt die Helligkeitswerte in ihrer Abhängigkeit vom Druck (bei gleicher Belastung von 140 Watt) wieder.

Tabelle V.

Die Abhängigkeit vom Druck bei gleichbleibender Belastung.

Druck in mm	H.-K.	Druck in mm	H.-K.
0,028	92	0,054	117
0,032	108	0,070	104
0,037	108	0,106	95
0,047	121	0,140	65

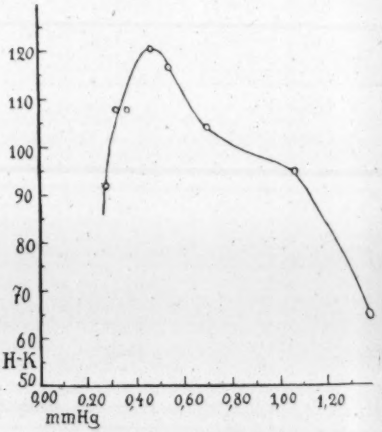


Fig. 5 zu Tab. V. Abszisse: Druck in mm Hg; Ordinate: Helligkeit in Hefnerkerzen.

Das Optimum des Druckes liegt somit bei der benutzten Röhre bei 0,045 mm Hg.

Die Untersuchungen über Belastung und Helligkeit zeigten durchweg lineare Abhängigkeit zwischen diesen beiden Größen, wie die Tabelle VI zeigt.

Die aus diesen Messungen, die beim Druckoptimum angestellt worden waren, sich ergebenden Werte für die technische Ökonomie in Abhängigkeit von der Belastung sind in der Tabelle VII dargestellt.

1) Im höchsten Falle etwa 900°, nach Nichols u. Wilber, „Luminescence at high temperatures". Proc. Nat. Acad. **6**, 693, 1920.

Tabelle VI.

Die Abhängigkeit der Helligkeit von der Belastung.

Watt	K.-K.	Watt	H.-K.
98	42	176	174
100	43	201	210
122	81	219	240
127	94	224	253
173	174	266	318

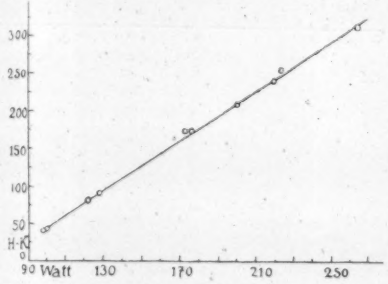


Fig. 6 zu Tab. VI. Abszisse: Belastung in Watt; Ordinate: Helligkeit in Hefnerkerzen.

Tabelle VII.

Die Abhängigkeit der technischen Ökonomie von der Belastung.

Watt	H.-K./Watt	Watt	H.-K./Watt
81	0,27	174	1,00
100	0,49	201	1,05
125	0,70	221	1,08
147	0,82	263	1,19

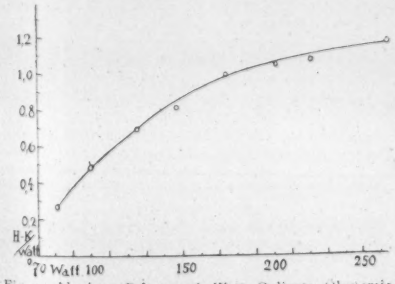


Fig. 7. Abszisse: Belastung in Watt; Ordinate: Ökonomiewerte.

Aus diesen in lichttechnischer Hinsicht lediglich orientierenden Versuchen (die Röhre war ja speziell nur für optische Untersuchungen geeignet gemacht worden) geht hervor, daß mit steigender Belastung auch die Ökonomie der Röhre zunimmt, eine Tatsache, die schon mit Notwendigkeit daraus folgen muß, daß sich die Strahlung als reine Temperaturstrahlung erwiesen hatte. Es ist einleuchtend, daß bei geeigneter Änderung der Bauart der Röhre noch wesentlich günstigere Ökonomiewerte erzielt werden können.

Zusammenfassung. Es wird die Konstruktion einer Entladungsröhre angegeben, in der mittels konzentrierter Kathodenstrahlen Oxyde in lockerer Struktur (Strumpfform) zu intensivem Leuchten gebracht werden. Die Strahlung erweist sich als reine Temperaturstrahlung auf Grund folgender Untersuchungen: 1. Über die Energieverteilung, a) im ultraroten (bis 4,15 μ), b) im sichtbaren, c) im ultravioletten (bis 0,24 μ herab) Gebiete. 2. Über die Abhängigkeit der Gesamtemission von der Temperatur, in allen Fällen verglichen mit den entsprechenden Werten der gewöhnlichen Gasglühlichtstrahlung, unter Zugrundelegung der Tatsache, daß nach früheren Untersuchungen das Gasglühlicht reine Temperaturstrahlung auslöst.

Es werden fernerhin lichttechnische Untersuchungen angestellt, die ein Druckoptimum erkennen lassen (bei 0,45 mm Hg), eine lineare Abhängigkeit zwischen Belastung und Helligkeit ergeben und eine mit wachsender Belastung zunehmende technische Ökonomie zeigen, welche beim Druckoptimum bis zu 1,2 H.-K./Watt ansteigt. Jedoch kann die Ökonomie durch geeignetere Anordnungen noch gesteigert werden.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Wiener für das stetige Interesse und die Überlassung der nötigen Mittel und Herrn Dr. Rother für die Anregung und Förderung dieser Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Leipzig, Physikalisches Institut d. Universität.
Februar 1924.

(Eingegangen 28. Februar 1924.)

BESPRECHUNGEN.

P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. IV und 327 Seiten. Mit 189 Abbildungen im Text. Berlin, Julius Springer. 1923. Geh. M. 25.—, geb. M. 26.50.

Im einleitenden Kapitel zeichnet der Verfasser den Weg, den die Wissenschaft bis zur Erkenntnis des Aufbaues der Materie aus Elementen ging. Die Grundlagen der Chemie liefern keinen Beweis für den atomistischen Aufbau der Materie. Daltons Gesetz der multiplen Proportionen führt nur zu Gewichtsverhältnissen, nicht zu den Atomgewichten selbst. Zur Bestimmung des absoluten Gewichtes der Atome, und damit zum Beweis von deren Existenz, führten erst physikalische Methoden. Wichtige Fortschritte brachten einerseits das periodische System zur Aufdeckung der Gesetzmäßigkeiten beim Entstehen von Verbindungen, andererseits die Tatsache der Isometrie, welche bereits auf die räumlich-geometrische Anordnung der Einzelbausteine in Verbindungen hinwies. Im zweiten Kapitel werden die kristallographischen Grundbegriffe, Bezeichnungen, Systeme usw. besprochen, im dritten Kapitel die Strukturtheorien von Bravais, Sohnke und Schoenflies. Kapitel 4 behandelt das Zustandekommen von Röntgeninterferenzen in sehr origineller Weise nach dem physikalischen Analogon der Kopfwelle, die mit Überschallgeschwindigkeit fliegende Geschosse erzeugen, um dann auf die Lauesche und Braggsche Deutungsweise der Röntgeninterferenzen einzugehen. Hier kommt ganz besonders die liebevolle Sorgfalt zum Ausdruck, mit der der Verfasser bemüht war, diese Überlegungen, die gerade an das räumliche Vorstellungsvermögen erhöhte Anforderungen stellen, auch dem Laienkreise verständlich zu machen. Kapitel 5 behandelt die wichtigsten Eigenschaften und Gesetze der Röntgenstrahlen, Kapitel 6 gibt einen Überblick über die drei Fundamentalverfahren von v. Laue, von Bragg und von Debye und Scherrer. Kapitel 7 ist dem Braggschen Verfahren und der Spektroskopie gewidmet. In Kapitel 8 wird leichtfaßlich an der Hand zahlreicher Figuren und Beispiele die Überlagerung von Einzelstrahlen besprochen, die durch Reflexion an verschieden besetzten Gitterebenen gleichen Abstandes entstehen und so durch Gangunterschiede zur Steigerung, Schwächung oder Auslöschung der Reflexionsintensität führen (Strukturfaktor). Kapitel 9 bringt die Laue-Methode und die Bezifferung der Laue-Bilder, Kapitel 10 die beim Laue-Verfahren wichtigsten Faktoren: die Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Röntgenspektrums, den Lorentz-Faktor (Abnahme der Reflexionsintensität mit der Ordnung), den Debye-Faktor (Wärmebewegung der Kristallatome) und das räumliche Streuvermögen des Einzelatoms. Kapitel 11 geht auf das Verfahren von Debye und Scherrer, seine Modifikationen von Bohlin und von Bragg ein und bespricht außer den hier in Frage kommenden schon oben erwähnten Faktoren den „Flächenhäufigkeitsfaktor". Die wichtige Tatsache, daß nur aus der Lage der Spektrallinien und ihrer Intensität gemeinsam auf die Struktur geschlossen werden kann, während die Berücksichtigung der ersteren allein kein eindeutiges Ergebnis zu liefern vermag, wird eingehend gewürdigt. Kapitel 12 bringt die vollständigen Diagramme, Faserstruktur und Metallbau. In Kapitel 13 werden die erforschten Gitterstrukturen besprochen, Kapitel 14 behandelt die Gittergeometrie, Kapitel 15 Ionengitter, Ionen- und Atomabstände, Isomorphie und Mischkristalle, Kapitel 16 chemische Gesichtspunkte zur Deutung der Kristallstrukturen. Kapitel 17: „Gitterkräfte und stoffliche Eigenschaften" stellt unter anderem einige Gedanken aus Borns Theorie in unmathematischer Form dar.

Dem Text sind Noten angegliedert, die in eingehender mathematischer Form gehalten sind. Sie umfassen: 1. Das reziproke Gitter, 2. Die Interferenzbedingungen im Translationsgitter, 3. Die Bezifferung der Laue-Aufnahmen mittels gnomischer Projektion, 4. Debye-Scherrer-Verfahren und quadratische Form, 5. Die Bezifferung der Drehkristallaufnahmen, 6. Die Geometrie der Gitter mit Basis. 7. Den Strukturfaktor, 8. Die photographische Wirkung der Röntgenstrahlen, 9. Zusammenstellung über Strukturen.

Die letztere enthält alle bis Ende April 1923 erforschten Strukturen.

Das Buch wendet sich an den Chemiker, den Physiker und den Kristallographen. Es will ebenso dem Forscher wie dem Studierenden eine einheitliche Methode mitgeben, die sich dem Verfasser selbst bei seinen jahrelangen Arbeiten nützlich und angenehm erwies. Besser als in dem vorliegenden Werke konnte die Aufgabe nicht gelöst werden.

Darüber hinaus wendet sich das Buch an den für exakte Naturwissenschaften interessierten Laien. Inwieweit der Einzelne die Fülle des Gebotenen in sich aufzunehmen vermag, wird von seiner Vorstellungsgabe für räumliche mathematische Gebilde abhängen, die nun einmal zur Behandlung kristallographischer Probleme unerläßlich ist.

Der Philosoph aber, der das Buch liest, wird um ein Beispiel reicher sein dafür, daß gewisse Fragen, wie die nach dem Aufbau der Materie, philosophische Spekulationen sind und bleiben, auch wenn man sie jahrtausendelang dreht und wendet, und daß die exakten Naturwissenschaften allein in der Lage sind, in ihnen ein Urteil zu fällen.

Die Ausstattung des Buches ist mustergültig. Möge der hohe Preis seiner weitesten Verbreitung nicht im Wege stehen! Hans Küstner.

I. Koppel, Die Metalle und ihre Verbindungen. (Sammlung Göschen, Nr 812—814.) Berlin, W. de Gruyter & Co. 1920. Je G.-M. 1.—

In diesen 3 Heftchen wird die Chemie der Metalle in kurzer Darstellung behandelt. Die wichtigsten technologischen Punkte sind berücksichtigt.

Th. Reichstein.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

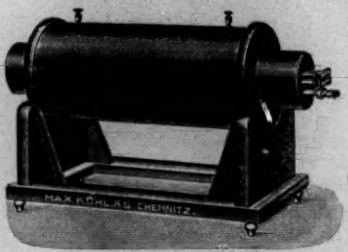
Habilitiert: An der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich Dr. Leonhard Heis für Physik.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Jena Regierungsrat bei der Reichszentrale für Erdbebenforschung dort Dr. August Sieberg zum a. o. Professor für Erdbebenkunde an derselben Hochschule.

Gestorben: Der frühere a. o. Professor der organischen Chemie und Abteilungsvorsteher am Chemischen Laboratorium der Universität Berlin Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Siegmund Gabriel.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Max Kohl A.G. Chemnitz



62582. Funkeninduktor mit Sekundärwicklung von geringem Widerstand, für Wehnelt-Unterbrecher, 400 mm Funkenlänge.

Physikalische Apparate

Funken-Induktoren

Ölluftpumpen

Experimentier-Schalttafeln

Projektions-Apparate

Laboratorienmöbel

in gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel: 4 Grosse Preise; Turin: 2 Grosse Preise; Dresden: Grosser Preis.

Prismen, Linsen, Platten
aus
Kalkspat, Flußspat, Quarz, Steinsalz, Glas.
Gyps- und Glimmerpräparate.
Preisliste gratis.
B. Halle Nachfolger, Optisches Institut.
Berlin-Steglitz.

Eingegangene Bücher.

(Eingehende Besprechung vorbehalten. Rücksendung nicht besprochener Bücher erfolgt in keinem Falle.)

Marx, E., Röntgenstrahlen, Radium und die Materie. (Zellenbücherei Nr. 68.) kl. 8°. 81 S. m. 6 Abb. Leipzig, Dürr & Weber. 1923. Geb. Gz. M. 1.50.

Mohorovičić, Stj., Die Einsteinsche Relativitätstheorie u. ihr mathem., physik. u. philosoph. Charakter. 8°. 77 S. m. Geleitw. v. Dr. E. Gehrcke. Berlin-Leipzig, Walter de Gruyter & Co. 1923. Gz. M. 1.80.

Neumann, B., Lehrb. d. chem. Technologie u. Metallurgie. 2., neubearb. u. erw. Aufl. 8°. X u. 1015 S. m. 454 Abb. i. Text u. 7 Tafeln. Leipzig, S. Hirzel. 1923. Geh. M. 14.—, geb. M. 20.—.

Perrin, J., Die Atome. Deutsch hsg. v. Dr. A. Lottermoser. 3., erw. Aufl. 8°. XX u. 213 S. m. 16 Abb. i. Text. Dresden-Leipzig, Theodor Steinkopff. 1923. Geh. Gz. M. 5.—.

G. E. Stechert & Co. in Leipzig, Hospitalstr. 10

kaufen stets gegen Bezahlung in **Dollars**

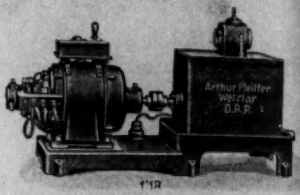
Wissenschaftliche Zeitschriften in vollständigen Reihen

z. B.

Annalen der Physik — Annalen der Chemie — Mathematische Annalen — Journal für praktische Chemie — Monatshefte für Chemie — Physikalische Zeitschrift — Zeitschrift für physikalische Chemie — Meteorologische Zeitschrift — Zeitschrift für Mathematik usw.

Angebote mit Preisangabe erbeten.

Pfeiffer's



Rotierende Öl-Luftpumpe D.R.P.

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
ganz aus Stahl D. R. P. angem.

1:20

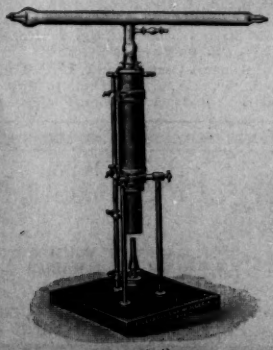
15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in 10 Sek. vom Vorvakuum ab.
Listen von Abt. H anfordern.

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Zschr. 1922, pag. 463.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 50 cbm per Stunde
Photometer aller Systeme
Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.
Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge
Doppel-Pendelgleichrichter
Oscillographen

Arthur Pfeiffer
Wetzlar 8
Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

Neue Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall
nach Prof. Gaede
D. R. P. und Auslandspatente angemeldet



1/3 nat. Gr.

Saugleistung: 15 Liter per Sek.
Vorvakuum: 20 mm
„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln a/Rhein, Brüderstr. 7

Sonderliste auf Wunsch

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.